Tome 50 N° 9 Septembre 1953

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle à partir de Janvier 1952 (10 livraisons par an).

PRIX DE L'ABONNEMENT 1953

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

ÉDITIONS
de la
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Comptes Rendus de la deuxième Réunion annuelle
tenue en commun avec la Commission de Thermodynamique
de l'Union Internationale de Physique

CHANGEMENTS DE PHASES

500 pages — Format 21 × 27

Du 2 au 7 juin 1952 s'est tenu à Paris un colloque sur « Les changements de phases », c'est-à-dire sur les changements d'état de la matière. A cette réunion, organisée par la Société de Chimie Physique, avec l'aide de l'Union Internationale de Physique, du Centre National de la Recherche Scientifique, etc..., participèrent la plupart des spécialistes les plus qualifiés du monde entier. On trouvera dans ce volume les rapports qu'ils ont rédigés sur l'ensemble très vaste et très vivant de questions importantes et difficiles que comportait le thème du colloque :

Théorie thermodynamique et statistique des changements de phases ; condensation ; phénomènes critiques ; changements de phases dans les solutions ; solutions de polymères et colloïdes ; phénomènes coopératifs dans les solides ; polymorphisme et transitions de rotation, ferromagnétisme et points de Curie ; fusion ; transitions dans les corps amorphes et dans les phases superficielles.

Les discussions vives et serrées que suscitèrent ces rapports sont groupées à la fin de chacun des chapitres de ce volume qui, nous l'espérons, pourra rendre des services aux chercheurs et aux professeurs.

SOMMAIRE

V. - THÉORIE DES PHÉNOMÈNES COOPÉRATIFS DANS LES SOLIDES.

G. S. RUSHBROOKE (Newcastle) .... Statistique des cristaux.

C. DOMB (Oxford) .... L'influence de la structure du réseau sur l'anomalie de la chaleur spécifique du modèle d'Ising.

Mme MATHOT-SAROLEA (Bruxelles) .... Sur l'évaluation du facteur combinatoire dans les systèmes réguliers.

G. FOURNET (O.N.E.R.A. Paris) .... Etude des modifications ordre-désordre dans les alliages binaires. 2) Application aux alliages $Au-Cu_3$.

E. W. MONTROLL (University of Maryland), T. H. BERLIN et T. W. HART (John Hopkins University) .... Fonctions Delta et intégrales gaussiennes en mécanique statistique.

H. C. LONGUET-HIGGINS (Manchester) .... Contribution à la théorie de l'état liquide.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VI. - POLYMORPHISME ET TRANSITIONS DE ROTATION.

H. FRÖHLICH (Liverpool) .... Transitions de rotation dans les solides.

J. TIMMERMANS (Bruxelles) .... Le polymorphisme comme phénomène d'isomérie dynamique.

N. TRAPPENIERS (Bruxelles) .... L'application du principe des états correspondants au problème du polymorphisme.

W. F. K. WYNNE-JONES et A. R. ANDERSON (Newcastle) .... Les conditions thermodynamiques de la formation et de l'existence des composés clathrates.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

T. NAGAMIYA (Osaka) .... Théorie des changements de phases dans les halogénures d'ammonium et les cyanures alcalins.

A. PARIS et B. COCHET-MUCHY (Lyon) .... Sur les transformations du second ordre des sels d'ammonium dans les solutions solides et les sels doubles.

J. JAFFRAY (Clermont-Ferrand) .... Les points de transition des cristaux d'oxyacétate de béryllium.

E. BAUER (Paris) .... Effets de relaxation diélectrique lors des changements de phases dans les corps polaires.

R. FREYMANN (Rennes) .... Etude des changements de phases par l'examen des propriétés diélectriques.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VII. - CINÉTIQUE ET CHANGEMENTS DE PHASES DANS LES SOLIDES.

N. V. AGUEEV (Moscou) .... La loi périodique de Mendéléev et la nature des phases métalliques.

I. I. KORNILOV (Moscou) .... La vitesse des changements de phases des systèmes en état de non-équilibre en fonction de leur composition.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

VIII. - FERROMAGNÉTISME ET POINTS PHÉNOMÈNES ÉLECTRONIQUES.

L. NEEL (Grenoble) .... Les points de transition magnétique.

A. MICHEL (Lille) .... Passage à l'état paramagnétique des ferromagnétiques microcristallins.

F. TROMBE et M. FOEX (C.N.R.S.) .... Les transformations du cérium métallique.

I. ESTERMANN et S. A. FRIEDBERG (Pittsburgh). Contributions électroniques à la chaleur spécifique du semi-conducteur germanium.

A. MICHELS et P. VAN MEURS (Amsterdam) .. Influence de la pression sur les phénomènes ferroélectriques dans les céramiques au barium-titanate de strontium.

R. FORRER (Strasbourg) .... Interactions électroniques et stabilité thermique de la phase cristalline.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

IX. - FUSION.

F. E. SIMON (Oxford) .... Quelques remarques sur la fusion.

M. BORN (Edimbourg) .... Un nouveau point de vue sur la matière condensée.

C. DOMB (Oxford) .... Quelques propriétés de la courbe de fusion.

G. BORELIUS (Stockholm) .... Sur la continuité de la transformation solide-liquide des métaux.

G. Bonfiglioli, A. Ferro, G. Montalenti (Turin) .... Sur la théorie de la fusion des métaux.

G. Sutra (Paris) .... Théorie des trous dans les liquides. Calcul de la chaleur de fusion et de la variation de volume lors de la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

A. A. K. Al Mahdi et A. R. Ubbelohde (Belfast) .... Le mécanisme de fusion du phénanthrène.

L. A. K. Staveley et D. N. Parham (Oxford). La compressibilité de la glace, du benzène solide et du cyclohexane solide à leur point de fusion.

M. Bruma, Mme R. Dalbert, M. Magat et Mme Reinisch (Paris) .... Variation des propriétés diélectriques à la fusion.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

X. - TRANSITIONS DANS LES CORPS AMORPHES.

R. Boyer (Midland, Michigan) .... Transitions du second ordre dans les hauts polymères.

Mme Winter (Paris) .... Formation et nature de l'état vitreux.

F. Horst-Muller (Marburg) .... L'étirage à froid considéré comme un équilibre de deux « phases ».

N. N. Greenwood (Harwell) et R. L. Martin (Cambridge) .... Discontinuité dans les propriétés physiques des liquides surfondus.

R. O. Davies (London) .... Sur les soi-disant transitions du second ordre dans les milieux à relaxation.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

XI. - TRANSITIONS DANS LES PHASES SUPERFICIELLES.

M. M. Doubinine (Moscou) .... De la structure poreuse des adsorbants.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

D. G. Dervichian (Paris) .... Les phases superficielles et leurs transitions.

L. Saraga et I. Prigogine (Paris) .... Stabilité et démixtion des solutions superficielles.

J. Guastalla (Paris) .... Changements de phases dans les couches adsorbées aux surfaces libres liquides et aux interfaces solide-solution.

J. Glazer (Cambridge) .... Une nouvelle façon de traiter quelques transformations de phases dans les couches monomoléculaires insolubles à l'interface eau-air.

M. Joly (Paris) .... Transformations de différents ordres provoquées par l'écoulement dans les couches monomoléculaires.

DISCUSSION GÉNÉRALE.

BULLETIN DE SOUSCRIPTION

(à adresser directement au Trésorier de la Société de Chimie Physique)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS (V^e^)

NOM ....

Qualité ....

Adresse ....

passe commande de .... exemplaires du volume « CHANGEMENTS DE PHASES » au prix de ....

l'un (1) et verse la somme de .... (2) francs.

(1) 3.500 fr. pour la France et l'Union française.
3.750 francs pour l'Etranger.
1.500 fr. pour les abonnés au Journal de Chimie Physique (par abonnement).

(2) en un chèque bancaire,
en un mandat postal,
au C. C. P. Paris 61-31.

Les commandes de l'Etranger peuvent être réglées en dollars par bons Unesco.

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNÉE 1953-1954

Président	M. A. DOGNON
Vice-Président	M. P. LAFFITTE
Secrétaire Général	M. G. EMSCHWILLER
Secrétaire Adjoint	M. A. SAINT MAXEN
Trésorier	M. M. CHATELET

MEMBRES DU CONSEIL

Mlle Y. CAUCHOIS	MM. G. ALLARD	MM. M. BONNEMAY
MM J. CATHALA	J. CHEDIN	G. CHAMPETIER
M. HAISSINSKY	P. GIRARD	J. FREJACQUES
Y. ROCARD	M. MAGAT	M. LETORT
J. WYART	C. SADRON	B. PULLMAN

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. G. DARZENS, M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, P. JOLIBOIS, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

KODAK

FILMS & PLAQUES

pour

SPECTROGRAPHIE :

Émulsions sensibilisées de 2.200 Å à 10.000 Å. Ces plaques offrent une gamme étendue de sensibilité et de contraste étudiée en vue de toutes les applications spectrographiques : Analyse Qualitative, Analyse Quantitative, Effet Raman.

PHOTOMICROGRAPHIE :

Émulsions à grand contraste ou à haute sensibilité, orthochromatique ou panchromatique.

DIFFRACTION RAYONS X :

Émulsions spéciales pour Rayons X. Films à double ou simple couche.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE :

Émulsions spéciales pour Micrographie et Diffractions électroniques.

Toutes ces émulsions, étudiées dans les Laboratoires Kodak et soigneusement contrôlées, vous permettent de compter sur une

QUALITÉ RÉGULIÈRE

Pour toute documentation s'adresser à :

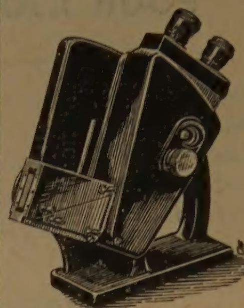
KODAK - PATHÉ S. A. F.
SERVICE RADIOGRAPHIQUE & SCIENTIFIQUE
37, Avenue Montaigne, Paris-8e Tél. Balzac 26-30



OPTIQUE & PRÉCISION DE LEVALLOIS

SERVICE COMMERCIAL
10, rue Auber - PARIS (9e)

RÉFRACTOMÈTRE UNIVERSEL
à prismes chauffables



L'indice mesuré est relatif à la raie D du sodium bien que la lumière soit la lumière du jour ou d'une lampe à incandescence ; de plus, l'appareil donne une valeur approchée de la dispersion du corps en expérience.

Limites d'emplois :

nD =	1.3000 à 1,7000
nF—nC =	0 à 0,0500
degré Brix ou extrait sec =	0 à 95 %

PRIX ET NOTICE SUR DEMANDE

Réfractomètres à main - Réfractomètre d'exploitation - Bio-Réfractomètre - Chambre Reflex pour Macro et Micrographie
Projecteur automatique « Audax » pour 24×36

Lorsque l'erreur n'est plus permise !

Pour la précision de vos analyses utilisez les produits et réactifs purs

"ANALAR"
THE BRITISH DRUG HOUSES, LTD

Etabts SCHMITT-JOURDAN
22, rue de la Tourelle, BOULOGNE-sur-SEINE (Seine)
Téléphone : MOLitor 52-43 (5 lignes)

PRODUITS CHIMIQUES PURS
POUR TOUTES INDUSTRIES

REVUE D'OPTIQUE
THÉORIQUE ET INSTRUMENTALE

Publication mensuelle
faite sous les auspices de

L'INSTITUT D'OPTIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

Président du Comité de Rédaction :

M. CABANNES
Professeur à la Sorbonne
Doyen de la Faculté des Sciences de Paris
Membre de l'Académie des Sciences

MÉMOIRES SCIENTIFIQUES — PRÉSENTATION D'APPAREILS
BIBLIOGRAPHIES — INFORMATIONS

Abonnement pour un an :

France et Colonies : **2.000 francs** — Pays étrangers : **2.500 francs.**

3 et 5, Boulevard Pasteur — PARIS (15e)

Téléphone : Ségur **28-26** et **28-27** Chèques postaux : Paris 381-78

ENSEIGNEMENT DE RECHERCHE

destiné aux

UTILISATEURS DE RADIOÉLÉMENTS (ARTIFICIELS ET NATURELS)

Organisé par

Le Centre National de la Recherche Scientifique

avec le concours

du Commissariat à l'Energie Atomique
et de l'Institut National d'Hygiène

1953

L'emploi des radioéléments actuellement en constant développement a permis d'aborder et souvent de résoudre des problèmes dans les domaines les plus variés : biologie, physiologie, médecine, chimie, chimie-physique. Le champ des applications industrielles des isotopes, en particulier, s'est depuis quelques années, considérablement étendu : les industries les plus diverses (métallurgie, glacerie, industrie du pétrole, textiles, industries chimiques, etc.) tant en France qu'à l'étranger, ont pu bénéficier d'importants résultats acquis grâce à l'emploi des radioéléments artificiels ; aussi, le nombre des utilisateurs est-il en progression régulière. Mais l'emploi des radioéléments fait appel à un ensemble de connaissances et de techniques particulières et exige un certain nombre de précautions qui ne faisaient pas encore l'objet d'un enseignement unifié.

L'enseignement de recherches tel qu'il est organisé depuis 1950, conjointement par le Centre National de la Recherche Scientifique, le Commissariat à l'Energie Atomique et l'Institut National d'Hygiène, s'adresse à des chercheurs tant de laboratoires universitaires ou d'organismes d'Etat que de laboratoires industriels ; il comporte un cycle de conférences et de travaux pratiques qui sont faits à l'Institut du Radium et à la Faculté de Pharmacie de Paris. Il comprend deux sections :

a) Chimie, chimie-physique, applications industrielles diverses.

b) Biologie. Médecine.

Ces deux sections comportent une importante partie commune ; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs inscrits à l'une des sections d'assister aux conférences destinées à ceux de l'autre section.

Il y aura en 1953 deux sessions :

Première session : 27 mai - 3 Juillet.

Deuxième session : 23 octobre - 30 novembre.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité à 24. Toutefois, quelques places sont réservées à des auditeurs libres, qui ne participent pas aux séances de travaux pratiques.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à M. Grinberg, Laboratoire du Fort de Châtillon à Fontenay-aux-Roses. Les demandes d'admission devront comporter tout renseignement susceptible de faciliter le choix de la Commission qui décide de l'admission ; toute demande émanant d'un chercheur du C. N. R. S. ou d'un laboratoire soit universitaire, soit d'un organisme d'Etat devra être présentée par le Directeur du Service dont il dépend.

Les droits d'inscription s'élèvent à 25.000 francs ; mais l'exonération peut éventuellement être accordée aux candidats qui en feront la demande. Cette exonération est automatique pour les universitaires et les chercheurs du C. N. R. S. ou d'organismes d'Etat.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S.

16, rue Pierre-Curie, PARIS (Ve)

DANton 87-20 C. C. Postal PARIS 9131-62

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés, par de courts extraits classés par matières, tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle a signalé, en 1952, environ 140.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes ;
— la seconde, consacrée aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires
— la troisième, consacrée à la philosophie (cette dernière partie paraît trimestriellement).

Des TIRÉS A PART sont mis à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S. fournit, en outre, la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie, ainsi que la version française des articles en langues étrangères.

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Parties complètes)

ANNÉE 1953

	France	*Etranger*
1re partie	5.000 fr.	6.000 fr.
2e partie	5.000 fr.	6.000 fr.
3e partie	2.000 fr.	2.500 fr.

Une réduction de 50 % est accordée sur les tarifs d'abonnement aux parties complètes du Bulletin Analytique **au personnel du C. N. R. S. seulement.**

TARIFS D'ABONNEMENT AU BULLETIN ANALYTIQUE (Tirés à part)

ANNÉE 1953

		France	*Etranger*
Section I.	— MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUE	875 fr.	1.125 fr.
Section II.	— ASTRONOMIE et ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE (vendus groupés)	1.125 fr.	1.375 fr.
Section III.	— GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — OPTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — ÉLECTRICITÉ et MAGNÉTISME	1.500 fr.	1.750 fr.
Section IV.	— PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	750 fr.	1.000 fr.
Section V	— CHIMIE GÉNÉRALE et CHIMIE PHYSIQUE	750 fr.	1.000 fr.
Section VI.	— CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section VII.	— SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	1.875 fr.	2.125 fr.
Section VIII.	— MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	875 fr.	1.125 fr.
Section IX.	— BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.500 fr.	1.750 fr.
Section X.	— MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.000 fr.	1.125 fr.
Section XI.	— BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	2.750 fr.	3.125 fr.
Section XII.	— AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	875 fr.	1.125 fr.

NOTA. — *Une réduction de 25 % sur les tarifs indiqués ci-dessus est accordée* **au personnel du C. N. R. S et aux membres des Sociétés Savantes.**

TARIFS DES REPRODUCTIONS PHOTOGRAPHIQUES

ANNÉE 1953

La bande de 10 pages de MICROFILM NÉGATIF : 130 francs

AGRANDISSEMENTS

9 × 12	40 fr.	13 × 18 et 15 × 21	52 fr.	18 × 24	63 fr.
21 × 27	106 fr.	30 × 40	215 fr.		

Une réduction sur ces tarifs est accordée **au personnel du C. N. R. S.**

De plus, un droit de recherches forfaitaire d'un montant de **150 francs** *est facturé pour les reproductions photographiques d'articles non extraits du Bulletin Analytique.*

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

I. — Structure électronique de l'acétylène.

par JOSIANE SERRE et ALBERTE PULLMAN
Ecole Normale Supérieure et Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 18-5-53

RÉSUMÉ

Un examen très attentif des données expérimentales récentes relatives aux propriétés des hydrocarbures acétyléniques et en particulier de leur spectre d'absorption suggère que, contrairement à une opinion généralement répandue, l'absorption fondamentale d'une liaison triple est bathochrome par rapport à celle d'une liaison double. Une étude de l'acétylène par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées et par le procédé de l'interaction des configurations confirme cette proposition.

La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées fournit une valeur numériquement satisfaisante de la transition $N \rightarrow V_1$. Nous avons étudié l'évolution de cette valeur en fonction du $Z_{eff.}$ du carbone et en fonction de la distance C-C dans l'état excité. L'interaction des configurations ne produit aucune amélioration des résultats relatifs aux transitions spectrales.

I. Introduction.

Alors que de nombreux travaux théoriques ont été consacrés récemment à l'étude de la structure électronique de l'éthylène et des composés polyéthyléniques conjugués, seuls quelques travaux isolés et fragmentaires se sont occupés des composés acétyléniques. D'ailleurs, à part un calcul de l'acétylène par la méthode self-consistente de MULLIKEN [1], les recherches sur les substances acétyléniques se sont jusqu'ici bornées à une approximation très simplificatrice qui, tout en différenciant entre les valeurs de certaines intégrales caractéristiques des liaisons doubles et triples, considérait la liaison triple comme une juxtaposition de deux liaisons doubles situées dans deux plans perpendiculaires. Autrement dit, l'on négligeait l'interaction entre les deux groupes d'électrons π responsables de la triple liaison [2].

Or, une étude bibliographique précise des données expérimentales récentes concernant tant les polyacétyléniques purs que les composés mixtes à doubles et triples liaisons, et surtout une comparaison des propriétés des composés acétyléniques et éthyléniques apparentés [3] montrent nettement à la fois l'insuffisance des résultats obtenus et la très grande complexité du problème. En fait, cette complexité est telle que le simple classement logique des faits expérimentaux est difficile.

Considérons, par exemple, une de ces propriétés comparées dont nous aurons à traiter dans cette étude : il s'agit des positions relatives de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde ($\lambda_{max.}$) dans les molécules acétyléniques et éthyléniques apparentées. Les différents auteurs, tant expérimentateurs que théoriciens (voir, en particulier, les travaux de Mme RAMART [4], C. PRÉVOST [3], A. D. WALSH [5] et de l'une de nous [2]) paraissent avoir admis que le remplacement d'une liaison double d'un système conjugué par une liaison triple produit un déplacement hypsochrome de $\lambda_{max.}$. Cette règle fondée sur le comportement de certains composés très connus de la série aromatique (styrolène, $\lambda_{max.}$ = 282 mμ, phénylacétylène, $\lambda_{max.}$ = 278 mμ ; stilbène, $\lambda_{max.}$ = 295 mμ, tolane, $\lambda_{max.}$ = 279 mμ) paraissait s'accorder avec le fait que le potentiel d'ionisation des substances acétyléniques simples était très supérieur à celui des éthyléniques apparentés, ce qui indique que les électrons π des liaisons triples sont beaucoup plus fortement tenus par le squelette moléculaire que ceux des liaisons doubles (voir en particulier, la référence [5]).

Une série de travaux expérimentaux récents semble indiquer que les faits sont beaucoup plus complexes que cela et qu'il est pratiquement impossible de conserver une règle aussi simple.

Ainsi, le tableau I indique la position de $\lambda_{max.}$ pour des groupes de molécules acétyléniques et éthyléniques, à même nombre de liaisons non saturées conjuguées, et appartenant toutes à la série aliphatique. En premier lieu, on voit que, dans tous les exemples donnés, l'acétylénique pur présente toujours un effet bathochrome par rapport à l'éthylénique correspondant et que ce déplacement n'est jamais inférieur à 200 Å. La comparaison des spectres de ces composés permet de dégager quelques autres remarques d'ordre général : tout d'abord, les intensités des maxima correspondant aux transitions $N \rightarrow V$ sont beaucoup plus faibles chez les acétyléniques que chez les éthyléniques. Au contraire, les intensités correspondant aux transitions de RYDBERG sont beaucoup plus fortes pour les acétyléniques que pour les éthyléniques.

Tableau I

n*	Composé	Formule	λ max. en Å	Réf.
1	Ethylène	$CH_2{=}CH_2$	1.629 Å	1
	Acétylène	$CH{\equiv}CH$	2.369 Å	2, 3
	Octène.2.cis	$CH_3{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_4{-}CH_3$	1.830	4
	Octyne.2	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}CH_3$	2.225	4
2	Butadiène s. trans	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	2.096	5
	Diacétylène	$CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	2.460	6
	Pipérylène trans	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$	2.280	7
	Penta-2-èn-4-yne	$CH_3{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$	2.285	8
	Penta-2-èn-4-yn 1 ol	$CH_2OH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$	2.280	9
	Hexa-3-èn-5-yn 2 ol	$CH_3{-}CH(OH){-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$	2.300	10
	Diméthyl-1-4-butadiène	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	2.270	11, 17
	Diméthyl-1-4-diacétylène	$CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	2.500	12
	Ac. hexadièn-2-4 oïque	$CH_3{-}(CH{=}CH)_2{-}CO_2H$	2.540	13
	Ac. hexadiyn-2-4 oïque	$CH_3{-}(C{\equiv}C)_2{-}CO_2H$	2.755	14
	1.6.diéthoxy-hexa-2-4-diène	$EtO{-}CH_2{-}(CH{=}CH)_2{-}CH_2{-}OEt$	2.400	11
	Hexa-2-4-diyne-1-6-diol	$HO{-}CH_2{-}(C{\equiv}C)_2{-}CH_2{-}OH$	2.580	12
			vap. liq.	
3	1-3-5-hexatriène (**)	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$	2.520 2.675	5,15
	Divinyl-acétylène	$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$	2.560	5
	1-3-5-triacétylène	$CH{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$	3.000	6,16
	Diméthyl-1-6-hexa 1-3-5-triène	$CH_3{-}(CH{=}CH)_3{-}CH_3$	2.740	17
	2.5.diméthyl-hexa-1-3-5-triène	$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$	2.717	18
	1-méthyl-hexa-1 èn-3-5-diyne	$CH_3{-}CH{=}CH{-}(C{\equiv}C)_2{-}H$	2.800	12
	1-6-diméthyl-hexa-1-3-5-triyne	$CH_3{-}(C{\equiv}C)_3{-}CH_3$	3.060	19
	Ac. octa-2-4-6-triènoïque	$CH_3{-}(CH{=}CH)_3{-}CO_2H$	3.040	13
	Ac. octa-2-4-6-triynoïque	$CH_3{-}(C{\equiv}C)_3{-}CO_2H$	3.260	14
4	1-3-5-7-octatétraène	$CH_2{=}CH{-}(CH{=}CH)_2{-}CH{=}CH_2$	3.040	20
	1-8 diméthyl-1-3-5-7-octatétraène	$CH_3{-}(CH{=}CH)_4{-}CH_3$	3.100	21,22
	1-8-diméthyl-octa-1-7 dièn-3-5-diyne	$(CH_3{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-})_2$	3.110	14
	1-8-diméthyl-1-3-5-7-octatétrayne	$CH_3{-}(C{\equiv}C)_4{-}CH_3$	3.540	23
	1-méthyl-nona-1-3-5-7-tétraèn-9-ol (***)	$CH_3{-}(CH{=}CH)_4{-}CH_2OH$	3.110	24
	1 ol-déca-2-4-6-8-tétraèn-10-ol	$CH_2OH{-}(C{\equiv}C)_4{-}CH_2OH$	3.550	23
5	Dodéca-2-4-6-8-10 pentaène	$CH_3{-}(CH{=}CH)_5{-}CH_3$	3.430	17
	Dodéca-2-10-dièn-4-6-8 triyne	$CH_3{-}CH{=}CH{-}(C{\equiv}C)_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$	3.480	14
	Dodéca-2-4-6-8-10 pentayne	$CH_3{-}(C{\equiv}C)_5{-}CH_3$	3.940	25
	Dodéca-1-12-gemdiméthyl-2-4-6-8-10 pentayne-1-12 diol	$OH{-}C(CH_3)_2{-}(C{\equiv}C)_5{-}C(CH_3)_2{-}OH$	3.930	25
	Dodéca-1-12-gemtriméthyl-2-4-6-8-10 pentayne	$(CH_3)_3C{-}(C{\equiv}C)_5{-}C(CH_3)_3$	3.940	17
6	Tétradéca-2-4-6-8-10-12-hexaène	$CH_3{-}(CH{=}CH)_6{-}CH_3$	3.750	21
	Tétradéca-2-12-dièn-4-6-8-10 tétrayne	$(CH_3{-}CH{=}CH{-}(C{\equiv}C)_2)_2$	3.960	14
	Tétradéca-2-4-6-8-10-12-hexayne	$CH_3{-}(C{\equiv}C)_6{-}CH_3$	4.500	14

N. B. — (*) *n* = nombre de liaisons non saturées conjuguées.

(**) Walsh (réf. 5) opère en phase gazeuse ; dans ce cas, la forme existante est la forme de plus grande longueur soit *s.*trans-*s.* trans-*s.*trans pour le 1-3-5-hexatriène et trans pour le divinylacétylène. G. F. Woods et L. H. Schwartzmann (réf. 15) ont opéré en solution où l'on a alors un mélange des différents isomères. Il est donc plus correct de comparer les deux valeurs de la référence 5.

(***) On peut comparer $CH_3{-}(CH{=}CH)_4{-}CH_2OH$ et $CH_2OH{-}(C{\equiv}C)_4{-}CH_2OH$ car les déplacements bathochromes dus au radical $-CH_3$ ou au radical $-CH_2OH$ sont du même ordre de grandeur (60 Å). De même, il n'y a pas de déplacement important de λ_{max} entre un alcool et ses esters.

Bibliographie du Tableau ci-contre

(1) W. C. Price et W. T. Tutte. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1940, **174**, 207.
(2) Woo Liu et Chu Chih. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 240.
(3) G. W. King et C. K. Ingold. — *Nature*, 1952, **169**, 1101.
(4) J. R. Platt, H. B. Klevens et W. C. Price. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 466.
(5) W. C. Price et A. D. Walsh. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1946, **185**, 182.
(6) F. Bohlmann. — *Ber.*, 1951, **84**, 785.
(7) L. E. Jacobs et J. R. Platt. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **76**, 1142.
(8) J. B. Armitage et M. C. Whiting. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2005.
(9) G. Eglington, E. R. H. Jones et M. C. Whiting. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2873.
(10) E. R. H. Jones et MacCombie. — *J. Chem. Soc.*, 1943, 261.
(11) H. Booker, L. K. Evans et A. E. Gillam. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 1455.
(12) J. B. Armitage, C. L. Cook, N. Entwistle, E. R. H. Jones et M. C. Whiting. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1998.
(13) K. W. Hausser, R. Kuhn et G. Seitz. — *Z. Phys. Chem.* B, 1935, **29**, 391.
(14) E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. B. Armitage, C. L. Cook et N. Entwistle. — *Nature*, 1951, **168**, 900.
(15) G. F. Woods et L. H. Schwartzmann. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3394.
(16) W. Hunsmann. — *Ber.*, 1950, **83**, 213.
(17) F. Bohlmann. — *Ber.*, 1953, **86**, 63.
(18) M. S. Kharash, W. Nudenberg et E. Sternfeld. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2034.
(19) J. B. Armitage, C. L. Cook, E. R. H. Jones et M. C. Whiting. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2010.
(20) G. F. Woods et L. H. Schwartzmann. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1396.
(21) R. Kuhn et C. Grundmann. — *Ber.*, 1938, **71**, 442.
(22) E. R. Blout et M. Fields. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 189.
(23) J. B. Armitage, E. R. H. Jones et M. C. Whiting. — *J. Chem. Soc.*, 1952 2014.
(24) T. Reichstein et G. Trivelli. — *Helv. Chim. Acta*, 1932, **15**, 1074.
(25) C. L. Cook, E. R. H. Jones et M. C. Whiting. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2883.

D'autre part, les spectres des vinylacétylènes ressemblent, dans l'ensemble, beaucoup plus aux spectres des éthyléniques purs correspondants qu'à ceux des acétyléniques : les maxima de faible intensité n'existent pas ; l'absorption commence dans la même région que pour les éthyléniques et les valeurs des maxima sont comparables à celles des éthyléniques. Il se peut que, lorsqu'une liaison triple est fixée entre deux liaisons doubles, la conjugaison dans le plan des liaisons doubles soit assez prononcée pour que le système se rapproche de celui que constituerait la superposition du polyène correspondant et d'une liaison double indépendante.

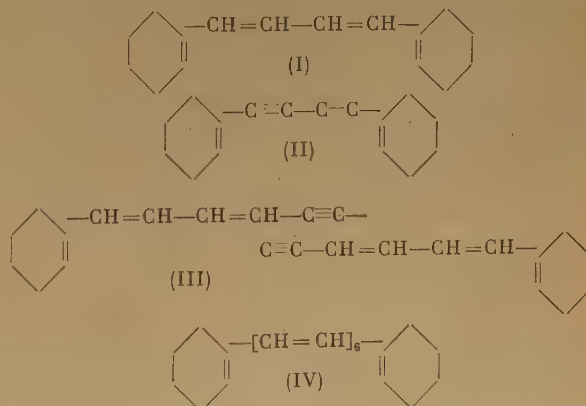
Le seul cas, dans le tableau I, où le déplacement bathochrome de $\lambda_{max.}$ est assez fort pour le composé vinylé, est celui du tétradéca-1-12-dièn-4-6-8-10-tétrayne ; c'est peut-être lié au fait que ce composé possède quatre triples liaisons adjacentes et que les deux doubles liaisons sont de part et d'autre en bout de chaîne ; dans ce cas, l'interaction des électrons π_x et π_y des liaisons acétyléniques serait peut-être moins diminuée par la présence des liaisons éthyléniques.

Finalement, Schlubach et Franzen [6] ont mis récemment en évidence un phénomène encore plus complexe dans la série des diphénylpolyènes (Ph—$(C{=}C)_n$—Ph) et des diphénylpolyacétylènes (Ph—$(C{\equiv}C)_n$—Ph). Alors que le déplacement du spectre est hypsochrome en passant de l'éthylénique à l'acétylénique correspondant pour les premiers termes de la série, il y a ensuite un renversement de l'effet qui, pratiquement nul pour $n = 4$, devient bathochrome pour $n = 5$ (voir tableau II). Il est probable que l'on peut donner de ces cas la même explication que pour le cas des vinylacétylènes.

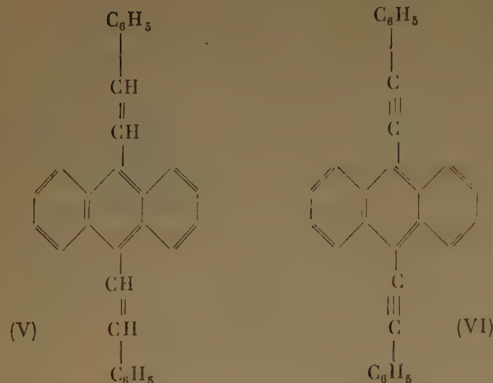
Tableau II

Nombre de doubles liaisons	Diphénylpolyènes λ_{max} (mμ)	Diphénylpolyines λ_{max} (mμ)
1	319	300
2	357	331
3	377	363
4	404	402
5	424	437

F. Bohlmann [7] signale aussi un déplacement hypsochrome du spectre quand on passe du bis-[cyclohexèn(1)-yl(1)-éthylène] (I) ($\lambda_{max} = 313$ mμ) au bis-cyclohexèn(1)-yl(1)-acétylène] (II) ($\lambda_{max} = 310$ mμ), et quand on passe au bis-cyclohexèn(1)-yl(1)-hexadi-1-3-èn-5yne] (III) ($\lambda_{max} = 405$ mμ) à partir du bis-[cyclohexèn (1)-yl(1)-hexatri-1-3-5-ène] (IV) ($\lambda_{max} = 417$ mμ).



Signalons encore un exemple intéressant : le remplacement des doubles liaisons dans le bis-styril-9-10-anthracène (V) par des triples liaisons (VI) entraîne un déplacement bathochrome de l'ordre de 300 Å par triple liaison [8].



Dans l'ensemble, il résulte de l'étude de ces exemples choisis parmi les composés particulièrement simples, donc particulièrement significatifs (*), *que, selon toute vraisemblance, l'absorption fondamentale d'une liaison triple est bathochrome par rapport à celle d'une liaison double, et que le renversement de cet état de choses dans certaines conditions est la conséquence de l'action perturbatrice de groupements accrochés aux systèmes acétyléniques et éthyléniques.*

En présence de l'ensemble de ces résultats, il paraît surprenant maintenant que les auteurs qui se sont penchés sur ce problème spectroscopique n'aient jamais comparé directement l'acétylène à l'éthylène, bien que les données connues, concernant ces deux corps, indiquent un effet bathochrome dans le premier (éthylène [9], $\lambda_{max} = 1.629$ Å, acétylène [10], $\lambda_{max} = 2.369$ Å). Sans doute considérait-on ces données comme relativement trop anciennes. Sans doute aussi l'absence d'analyse théorique satisfaisante de l'acétylène ne permettait-elle pas l'interprétation de son spectre.

L'exemple spectroscopique que nous venons de développer montre la nature complexe des observations concernant les propriétés des molécules acétyléniques, surtout en comparaison avec celles des composés éthyléniques. En effet, de tels croisements ou inversions des propriétés sont fréquents également dans d'autres domaines tels que potentiels de réduction, exaltation de réfractivité, réactivité chimique, etc. Nous y reviendrons en détail au cours des prochaines publications de cette série.

L'interprétation théorique de cet ensemble complexe de résultats ne saurait être possible dans l'approximation classique qui admet l'indépendance mutuelle des deux groupes d'électrons π. Ainsi, par exemple, dans cette approximation, les phényléthylènes devraient toujours absorber vers des longueurs d'ondes plus grandes que les phénylacétylènes [2, 11]. Il nous a donc semblé nécessaire d'entreprendre une étude approfondie de la structure des composés acétyléniques simples et complexes, compte tenu de l'interaction des deux groupes. L'ensemble de ces recherches effectuées à l'aide des méthodes quantiques perfectionnées (champ moléculaire self-consistent [12], interaction des configurations [13], résonance avec les formules ioniques [14]) constituera, d'autre part, un critère de la validité et de l'utilité pratique de ces méthodes.

Ce premier article est consacré à l'étude du composé fondamental : l'acétylène.

II. Les états électroniques de l'acétylène dans la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées.

L'acétylène peut être considéré comme formé à partir de deux atomes de carbone dans l'état d'hybridation *sp*, c'est-à-dire possédant chacun deux valences hybrides collinéaires servant à former les liaisons σCC et CH, et deux orbitales p pures pointant dans des directions perpendiculaires entre elles et à l'axe carbone-carbone, leur recouvrement latéral donnant lieu à la formation de deux liaisons π. Nous avons limité le problème à l'étude du comportement des quatre électrons de ces liaisons π dans le champ constitué par le squelette supposé fixe.

Désignons par A_1, A_2 les deux atomes de carbone, par p_1 et p'_1 les deux orbitales p pures du carbone A_1, par p_2 et p'_2 celles du carbone A_2. La méthode des orbitales moléculaires, dans sa forme L.C.A.O. classique, décrit chaque électron dans la molécule par une orbitale moléculaire qui est une simple combinaison linéaire d'orbitales atomiques. De plus, dans le cas présent, elle traite séparément chaque liaison π. Ainsi, on trouve, pour chaque liaison π, une orbitale moléculaire liante et une antiliante de la forme :

$$(1) \quad \begin{cases} \pi \begin{cases} \varphi_1 = (2\sigma_+)^{-\frac{1}{2}}(p_1 + p_2) \\ \varphi_3 = (2\sigma_-)^{-\frac{1}{2}}(p_1 - p_2) \end{cases} \\ \pi' \begin{cases} \varphi_2 = (2\sigma_+)^{-\frac{1}{2}}(p'_1 + p'_2) \\ \varphi_4 = (2\sigma_-)^{-\frac{1}{2}}(p'_1 - p'_2) \end{cases} \end{cases}$$

avec $\sigma\pm = 1 \pm S_{12}$ et $S_{12} = \int p_1{}^* \, p_2 \, d\tau = \int p_2{}^* \, p_1 \, d\tau = \int p'_1{}^* \, p'_2 \, d\tau = \int p_2{}'^* p'_1 \, d\tau$

φ_1 et φ_2 ainsi que φ_3 et φ_4 sont dégénérées deux à deux et appartiennent respectivement aux représentations irréductibles Π_u et Π_g du groupe de symétrie $D_{\infty h}$ de l'acétylène si l'on admet la forme (2) pour les orbitales p.

Ces orbitales moléculaires nous ont servi de point de départ pour une étude plus perfectionnée. Nous

(*) Nous n'avons pas considéré le cas des dérivés oxygénés conjugués à liaison carbonyle : cétones et aldéhydes, où ce ne sont pas les électrons π du système conjugué, mais les électrons du doublet libre de l'oxygène, qui sont responsables de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde.

avons admis que les différents états électroniques de la molécule pouvaient s'obtenir en occupant ces orbitales de toutes les façons possibles (compte tenu du principe d'exclusion) par les quatre électrons mobiles sans distinction entre π et π'. De plus, selon la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées de GOEPPERT-MAYER et SKLAR [15], nous avons pris comme fonction d'onde totale ψ de chacun de ces états moléculaires un produit antisymétrisé des spin-orbitales occupées et avons calculé l'énergie de chacun de ces états à l'aide d'un hamiltonien incluant explicitement l'interaction entre les électrons. Ces calculs nécessitent l'explicitation des orbitales atomiques p_1, p'_1, p_2, p'_2. Nous avons admis qu'elles pouvaient être convenablement décrites par des fonctions de SLATER sous la forme imaginaire :

$$(2)\quad \begin{cases} p_1 = 2^{-\frac{1}{2}}\,(a_1 + i a'_1) \\ p'_1 = 2^{-\frac{1}{2}}\,(a_1 - i a'_1) \\ p_2 = 2^{-\frac{1}{2}}\,(a_2 + i a'_2) \\ p'_2 = 2^{-\frac{1}{2}}\,(a_2 - i a'_2) \end{cases}$$

avec (*) :

$$(3)\quad \begin{cases} a_1 = a_2 = \dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta\cos\alpha \\ a'_1 = a'_2 = \dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin\theta\sin\alpha \end{cases}$$

a_0 étant le rayon de la plus petite orbite de BOHR = 0,5292 Å, et Z le nombre quantique effectif sur la valeur duquel nous aurons à revenir.

Dans ces conditions, les orbitales moléculaires sont liées par les relations :

$$\varphi_1^* = \varphi_2, \quad \varphi_3^* = \varphi_4, \quad \varphi_2^* = \varphi_1, \quad \varphi_4^* = \varphi_3$$

Le tableau III contient la répartition des différents états électroniques dans les différentes représentations du groupe de symétrie $D_{\infty h}$ avec leur multiplicité. On trouve vingt singulets, quinze triplets et un quintet.

L'état fondamental est un état singulet, de symétrie Σ_g^+, correspondant à la distribution électronique : $\varphi_1(1)\ \varphi_1(2)\ \varphi_2(3)\ \varphi_2(4)$ où 1, 2, 3, 4 désignent les quatre électrons π. Les états excités sont obtenus par passage des électrons des orbitales Π_u sur les orbitales Π_g.

En convenant de représenter par $\varphi_i(\nu)$ simplement l'orbitale φ_i affectée du spin + 1/2 et par $\bar{\varphi}_i(\nu)$ la

(*) En coordonnées polaires locales (r, rayon vecteur ; θ, colatitude ; α, longitude).

TABLEAU III

Nbre d'électr. excités	Symétrie	Multiplicité spectrale		
0	Σ_g^+	1 S		
1	Σ_u^+	1 S	1 T	
	Σ_u^-	1 S	1 T	
	Δ_u	2 S	2 T	
2	Σ_g^+	3 S	1 T	1 Q
	Σ_g^-	1 S	2 T	
	Δ_g	4 S	4 T	
	Γ_g	2 S		
3	Σ_u^+	1 S	1 T	
	Σ_u^-	1 S	1 T	
	Δ_u	2 S	2 T	
4	Σ_g^+	1 S		

même orbitale affectée du spin — 1/2, la fonction d'onde moléculaire antisymétrisée de l'état fondamental sera de la forme :

$$(4)\quad \psi = (4!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p\, P\,(\varphi_1(1)\ \bar{\varphi}_1(2)\ \varphi_2(3)\ \bar{\varphi}_2(4)).$$

De même, par exemple, l'état monoexcité singulet Σ_u^-, qui nous intéressera plus loin, aura pour fonction d'onde :

$$(5)\quad \psi = \frac{1}{2}\,(4)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p\, P[\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\varphi_2(3)\,\bar{\varphi}_4(4) - \varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\bar{\varphi}_2(3)\,\varphi_4(4) + \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\varphi_1(3)\,\bar{\varphi}_3(4) - \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\bar{\varphi}_1(3)\,\varphi_3(4)]$$

Les énergies de tous les états indiqués dans le tableau III sont calculées à l'aide de l'hamiltonien du système de quatre électrons, de la forme :

$$(6)\quad \mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^{4} T(\nu) + \sum_{\nu=1}^{4} U(\nu) + \sum_{\nu=1,\ \mu<\nu}^{4} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$$

μ et ν désignent des électrons du système, $T(\nu)$ est l'opérateur d'énergie cinétique pour l'électron ν, $U(\nu)$ est l'opérateur potentiel pour l'électron ν dans le champ du squelette, $\dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}}$ est le terme d'interaction entre les électrons μ et ν.

Les valeurs des énergies s'obtiennent en fonction de quatre types d'intégrales, portant sur les orbitales moléculaires :

$$(7)\quad \begin{cases} \varepsilon_i = \int \varphi_i^* (\nu)\, [T(\nu) + U(\nu)]\, \varphi_i(\nu)\, d\tau_\nu \\ \Gamma_{ij} = \int\int \varphi_i^* (\mu)\, \varphi_j^* (\nu) \dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\mu)\, \varphi_j(\nu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \\ \Delta_{ij} = \int\int \varphi_i^* (\mu)\, \varphi_j^* (\nu) \dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}} \varphi_i(\nu)\, \varphi_j(\mu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \\ Z^{ij}_{kl} = \int\int \varphi_i(\mu)\, \varphi_j(\mu) \dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}} \varphi_k(\nu)\, \varphi_l(\nu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \end{cases}$$

Ces intégrales s'expriment en fonction des orbitales atomiques a_1, a_2, a'_1, a'_2, à l'aide des expressions (1) et (2). Si l'on adopte la notation :

$$(8)\quad \begin{cases} (pq, rs) = \int a_p(\mu)\, a_q(\mu) \dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}}\, a_r(\nu)\, a_s(\nu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \\ (pq, r's') = \int a_p(\mu)\, a_q(\mu) \dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}}\, a'_r(\nu)\, a'_s(\nu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \end{cases}$$

on trouve, par exemple :

$$\Gamma_{13} = \Gamma_{24} = \Gamma_{23} = \Gamma_{14} = (2\sigma_+)^{-1} (2\sigma_-)^{-1} [(a_1a_1, a_1a_1) + (a_1 a_1, a_2 a_2) + (a_1 a_1, a'_1 a'_1) + (a_1 a_1, a'_2 a'_2) - 2\,(a_1 a_2, a_2 a_1) - 2\,(a_1 a_2, a'_1 a'_2)$$

$$\Delta_{13} = \Delta_{24} = 4\,(2\sigma_+)^{-1} (2\sigma_-)^{-1} [(a_1 a'_1, a_1 a'_1) - (a_1 a'_1, a_2 a'_2)]$$

$$Z^{34}_{12} = \Gamma_{13};\ Z^{44}_{11} = Z^{33}_{22} = 4\,(2\sigma_+)^{-1} (2\sigma_-)^{-1} [(a_1 a'_1, a_1 a'_1) + (a_1 a'_1, a_2 a'_2) - (a_1 a'_2, a_1 a'_2) - (a_1 a'_2, a_2 a'_1)]$$

Les intégrales ε_i représentent la part de l'énergie des orbitales due au squelette (core-energy). Leur calcul pour les molécules acétyléniques peut se faire en étendant à ce cas particulier la décomposition de Goeppert-Mayer et Sklar [15] : on décompose $U(\nu)$ en une somme de deux termes, dus à chacun des deux atomes de carbone de l'acétylène.

$$(9)\qquad U(\nu) = U_{A_1}(\nu) + U_{A_2}(\nu)$$

où $U_{A_1}(\nu)$ est l'opérateur d'énergie potentielle pour l'électron ν dans le champ du carbone A_1 *privé de ses deux électrons* $2\,p\pi$. On peut alors mettre $U_{A_1}(\nu)$ sous la forme :

$$(10)\quad U_{A_1}(\nu) = U^{0}_{A_1}(\nu) - \int \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} a_1^2(\mu)\, d\tau_\mu - \int \frac{e^2}{r_{\nu\mu'}} a'^2_1(\mu')\, d\tau_{\mu'}$$

où $U^{0}_{A_1}(\nu)$ est l'opérateur d'énergie potentielle pour l'électron ν dans le champ du carbone A_1, *supposé neutre*. On peut alors écrire :

$$(11)\quad [T(\nu) + U_{A_1}(\nu)]\, a_1(\nu) = W_{2p}\, a_1(\nu) - \int \frac{e^2\, a'^2_1(\mu')}{r_{\nu\mu'}} d\tau_{\mu'} \times a_1(\nu)$$

W_{2p} est l'énergie de l'électron ν sur l'atome de carbone A_1 dans l'état d'hybridation *sp* (— 10,91 e. v.) [1] ; $\int \dfrac{e^2\, a'^2_1(\mu')}{r_{\mu'\nu}}\, d\tau_{\mu'}$ est l'opérateur potentiel de répulsion du deuxième électron π du carbone A_1. Ce terme est contenu dans W_{2p} et doit en être retranché d'après la définition de U_{A_1}.

En remplaçant φ_i dans ε_i par son expression en fonction des orbitales atomiques et en développant les calculs en tenant compte des équations (10) et (11), on trouve :

$$(12)\quad \begin{cases} \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = W_{2p} - (\sigma_+)^{-1} [(A_1; a_2 a_2) + (A_1; a_1 a_2) + (a_1 a_1, a_2 a_2) + (a_1 a_1, a_1 a_2) + (a_1 a_1, a'_1 a'_1) + 2\,(a_1 a_2, a'_1 a'_1) + (a_2 a_2, a'_1 a'_1) \\ \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = W_{2p} - (\sigma_-)^{-1} [(A_1; a_2 a_2) - (A_1; a_1 a_2) + (a_1 a_1, a_2 a_2) - (a_1 a_1, a_1 a_2) + (a_1 a_1, a'_1 a'_1) - 2\,(a_1 a_2, a'_1 a'_1) + (a_2 a_2, a'_1 a'_1) \end{cases}$$

Les expressions $(A_1 ; a_2a_2)$ et $(A_1 ; a_1a_2)$ désignent comme d'habitude les intégrales de pénétration du type :

$$(13)\qquad (A_p ; qr) = - \int a_q(\nu)\, U^{0}_{A_p}(\nu)\, a_r(\nu)\, d\tau_\nu$$

Avec les conventions faites plus haut, les intégrales (8) se trouvent dans les tables de Kopineck [16] pour les valeurs entières de la quantité $\rho = \dfrac{ZR}{a_0}$ où R est la distance carbone-carbone. Dans l'acétylène, la valeur expérimentale de la distance C-C est 1,204 Å [17].

Le choix de la valeur de Z est un problème difficile. Pour un carbone isolé, la meilleure valeur est de l'ordre de 3,18 [18], mais il n'est pas certain que cette valeur soit également la meilleure pour un carbone dans une molécule. Pour l'éthylène, Parr et Crawford [13] estiment que la meilleure valeur de Z doit être un peu supérieure à 3,18. Pour avoir une idée plausible de la valeur de Z à utiliser dans l'acétylène, nous avons calculé, pour plusieurs valeurs du paramètre $\rho = \dfrac{ZR}{a_0}$ le potentiel d'ionisation de cette molécule par la formule de Mulliken [1] :

$$(14)\qquad P = -e_h = -\Big[\varepsilon_h + \sum_{j\,=\,\text{orbitales occupées}} (2\,\Gamma_{hj} - \Delta_{hj})\Big]$$

où e_h désigne l'énergie de la plus haute orbitale occupée. Les valeurs obtenues sont indiquées en e.v. à la dernière ligne du tableau IV pour $\rho = 7$, 7,8 et 8.

Tableau IV

ρ	7	7,8	8
Z	3,08	3,43	3,52
P(e.v.)	— 12,81	— 11,41	— 11,06

La meilleure valeur du potentiel est obtenue pour $\rho = 7{,}8$ ($Z = 3{,}43$), ce qui semble une valeur très raisonnable [5]. Signalons que le même calcul, fait dans le cas de l'éthylène, à l'aide des données de Parr et Crawford [13] conduirait à une valeur de Z de l'ordre de 3,25, résultat tout à fait plausible également.

Nous avons adopté la valeur de Z ainsi déterminée pour calculer les différents niveaux énergétiques de

l'acétylène. Les intégrales ont été calculées à l'aide des tables de KOPINECK par interpolation pour $\rho = 7,8$. Les intégrales de pénétration ont été interpolées à partir des tables de BERTHIER [19]. Le tabl. V rassemble les valeurs des Γ, Δ, Z et ε pour $\rho = 7,8$ et le tableau VI donne les énergies des différents niveaux de l'acétylène dans l'ordre des énergies croissantes pour chaque multiplicité, ainsi que leur écart par rapport au niveau fondamental.

TABLEAU V

Valeurs des intégrales moléculaires en e.v.
(R = 1,204 Å, Z = 3,43)

$\varepsilon_1 = \varepsilon_2$	W_{2p} — 40,30	Δ_{13}	3,95
$\varepsilon_3 = \varepsilon_4$	W_{2p} — 33,06	Δ_{14}	0,90
$\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = \Gamma_{12}$.	13,66	Δ_{34}	1,21
$\Gamma_{33} = \Gamma_{34} = \Gamma_{44}$.	13,99	$Z_{12}^{34} = \Gamma_{13}$	13,62
$\Gamma_{13} = \Gamma_{14} = \Gamma_{23} = \Gamma_{24}$	13,62	Z_{11}^{44}	1,11
Δ_{12}	1,18	$Z_{14}^{14} = \Delta_{13}$	3,95

On voit que la configuration fondamentale de symétrie Σ_g^+ a pour énergie 4 W_{2p} — 81,60 e.v. Il est intéressant de comparer cette valeur aux valeurs correspondantes du butadiène (4 W_{2p} — 48,93 e.v.) [20] et de l'allène (4 W_{2p} — 64,77 e.v.) [21](*). On constate que l'énergie du système de quatre électrons décroît régulièrement et appréciablement lorsque l'on passe du squelette butadiénique au squelette allénique puis au squelette acétylénique. (La variation de W_{2p} est faible d'une molécule à l'autre en regard de celle du second terme.) Il n'est pas impossible que l'isomérisation des hydrocarbures alléniques en hydrocarbures acétyléniques (par exemple, celle de l'allène en méthylacétylène) soit liée à ce fait.

Le premier état excité est un triplet de symétrie Σ_u^+ séparé de l'état fondamental par 2,35 e. v. Le premier singulet excité se situe à 4,56 e.v. du fondamental. Ce singulet Σ_u^- est dégénéré avec le triplet correspondant ; cette dégénérescence est due à la forme des fonctions d'onde et se conserve quelle

(*) Ces valeurs ont été calculées par la méthode du champ self-consistent de ROOTHAAN [12]. Notre résultat leur est comparable puisque, dans le cas de la molécule d'acétylène, la symétrie moléculaire impose aux coefficients de la méthode de ROOTHAAN d'être les mêmes que ceux de la méthode L.C.A.O. classique.

TABLEAU VI

Singulets			Triplets			Quintet		
Sym.	Energies à 4 W_{2p} près en e.v.	(*) Δ	Sym.	Energies à 4 W_{2p} près en e.v.	(*) Δ	Sym.	Energies à 4 W_{2p} près en e.v.	(*) Δ
Σ_g^+	— 81,60							
Σ_u^-	— 77,04	4,56	Σ_u^+	— 79,25	2,35	Σ_g^+	— 76,67	4,93
Δ_u	— 76,34	5,26	Δ_u	— 78,15	3,45			
Γ_g	— 72,48	9,12	Σ_u^-	— 77,04	4,56			
Δ_g	— 68,26	13,34	Σ_g^-	— 72,48	9,12			
Δ_g	— 68,23	13,37	Δ_g	— 70,64	10,96			
Σ_g^+	— 67,92	13,68	Δ_g	— 70,61	10,99			
Σ_g^+	— 66,39	15,21	Σ_g^+	— 66,97	14,63			
Σ_g^-	— 66,39	15,21	Σ_g^-	— 66,39	15,21			
Σ_u^+	— 63,46	18,14	Σ_u^+	— 63,80	17,80			
Σ_u^-	— 61,59	20,01	Δ_u	— 62,70	18,90			
Σ_g^+	— 61,25	20,35	Σ_u^-	— 61,59	20,01			
Δ_u	— 60,89	20,71						
Σ_g^+	— 50,70	30,90						
Σ_u^+	— 48,01	33,59						

(*) Δ est la différence entre l'énergie de l'état considéré et celle du singulet fondamental.

que soit la valeur de ρ. Le second singulet excité se situe à 5,25 e.v. et appartient à la symétrie Δ_u : il existe quatre états qui ont cette symétrie, deux monoexcités et deux triexcités, dégénérés deux à deux. Le triplet correspondant au premier de ces singulets se situe à 3,45 e.v. du fondamental. La transition $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^-$ (de même que $\Sigma_g^+ \rightarrow \Delta_u$) est interdite.

Le troisième singulet excité se situe à 9,12 e.v. et appartient à la symétrie Γ_g ; ce singulet est toujours dégénéré avec l'un des deux triplets Σ_g^-. Signalons que quatre états électroniques appartiennent à la symétrie Δ_g : comme dans la symétrie Δ_u, ces quatre états électroniques sont dégénérés deux à deux ; mais en plus, l'écart énergétique entre les deux groupes d'états est très faible, et s'annule pour une valeur de ρ légèrement inférieure à 7,3 ; la disposition des deux états s'inverse de part et d'autre de cette valeur de ρ comme on peut le voir sur le tableau VII :

TABLEAU VII

Energies des singulets Δ_g en e.v. pour différentes valeurs de ρ (à 4 W_{2p} près)

ρ	7	7,3	7,8	8	8,5	9
Etat I, correspondant à la distribution électronique : $\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\varphi_3(4)$	— 64,70	— 66,07	— 68,26	— 69,10	— 71,09	— 73,08
Etat II, correspondant à la distribution électronique : $\varphi_1(1)\varphi_1(2)\varphi_3(3)\varphi_4(4)$	— 64,71	— 66,07	— 68,23	— 69,06	— 71,02	— 73,17

Le singulet Σ_g^+, correspondant à la distribution électronique $\varphi_1(1)\ \bar{\varphi}_1(2)\ \varphi_4(3)\ \bar{\varphi}_4(4)$, le singulet Σ_g et le deuxième triplet Σ_g^- sont dégénérés quelle que soit la valeur de ρ.

Il semble que la transition N → V_1 de l'acétylène corresponde au passage de l'état fondamental Σ_g^+ à l'un des deux premiers états excités Σ_u^- ou Δ_u. En effet, KING et INGOLD ont indiqué récemment ([10b]) comme fréquence correspondant à cette transition la valeur de 42.209 cm^{-1} soit 5,23 e.v., la force oscillatrice de la transition étant de l'ordre de 8.10^{-5}, ce qui correspond à une transition interdite (*).

Si l'on identifie la transition avec le passage au premier Σ_u^-, l'accord numérique est assez bon (4,56 e.v. au lieu de 5,23 e.v.). (La transition suivante correspond au passage de Σ_g^+ à Δ_u : le centre de gravité singulet-triplet, pour cette symétrie, se situe à 4,35 e.v. et, si nous appliquions la correction de MULLIKEN ([20]), cela donnerait une transition de 4,85 e.v.) *Il est important de souligner que nous trouvons d'une façon très nette* (dans cette approximation) *un effet bathochrome de l'acétylène par rapport à l'éthylène.* [Dans cette dernière molécule, on avait N → V_1 théorique = 12 e.v., N → V_1 expérimental = 7,6 e.v. ([13])].

En présence de ces résultats, on peut se demander, d'une part, si le fait d'avoir ajusté la valeur de Z pour trouver un bon potentiel d'ionisation est responsable de l'assez bon accord numérique obtenu pour la valeur de la transition N → V_1 et, d'autre part, si l'effet bathochrome par rapport à l'éthylène se conserverait pour d'autres valeurs de Z, en particulier pour la valeur Z = 3,18, préférée par de nombreux auteurs. Nous avons recalculé la transition N → V_1 de l'acétylène pour différentes valeurs de Z. Les résultats obtenus sont rassemblés dans l'avant-dernière colonne du tableau IX. Nous avons indiqué en traits pleins sur la figure 1 la courbe N → V_1 en fonction de Z pour l'acétylène ainsi que la courbe correspondante pour l'éthylène tracée à l'aide des valeurs de PARR et CRAWFORD.

La comparaison de ces deux courbes indique sans ambiguïté que *l'effet bathochrome de la triple liaison se retrouve indépendamment de la valeur de Z utilisée.*

Pour la valeur habituellement utilisée Z = 3,18, on trouve une transition N → V_1 supérieure à la valeur expérimentale, de l'ordre de 5,7 e.v. (Pour la commodité, les calculs ont été faits pour Z = 3,2, ce qui donne un singulet et un triplet Σ_u^- à 5,7 e.v.

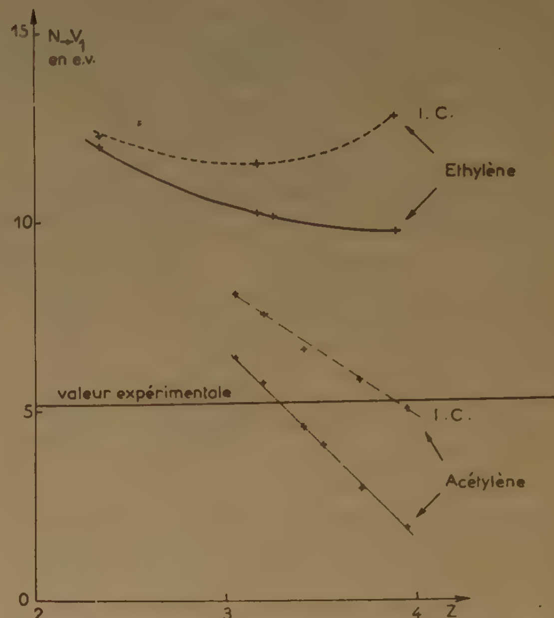


Fig. 1.

de l'état fondamental. Le singulet $^1\Delta_u$ se situe à 6,33 e.v. et le triplet correspondant $^3\Delta_u$ à 4,66 e.v. de l'état fondamental, leur centre de gravité étant à 5,49 e.v. ; soit, en appliquant la correction de MULLIKEN, une transition de 5,99 e.v. Les courbes correspondent à la première transition ($^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^{1,3}\Sigma_u^-$).

III. L'influence de la variation de Z et de R entre l'état fondamental et le premier état excité.

MULLIKEN ([23]) avait déjà souligné que la distance carbone-carbone ainsi que la charge effective Z variaient probablement entre l'état fondamental et l'état excité. CRAIG ([14]) a calculé la transition N → V_1 dans l'éthylène en prenant des valeurs différentes de Z et de R pour l'état fondamental et le premier état excité et a réussi, de cette façon, à améliorer le résultat de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées. Nous avons voulu voir ce que donnait ce genre de calcul dans le cas de l'acétylène, où la distance C-C dans le premier état excité est connue expérimentalement (1,383 Å) ([10b]). Les courbes de la figure 2 indiquent la variation en fonction de Z de l'énergie de l'état fondamental (calculé pour la distance 1,204 Å) et de l'énergie du premier singulet excité Σ_u^- (calculé pour la distance expéri-

(*) En accord avec des prévisions de WALSH ([22]), KING et INGOLD ont trouvé que l'état excité intervenant dans la transition N → V_1 correspond à un acétylène plan de structure trans (comme un éthylène auquel on aurait supprimé deux hydrogènes en trans), de distance C-C étirée à 1,383 Å. La molécule excitée n'appartient donc plus au groupe $D_{\infty h}$, mais au groupe C_{2h}. En passant de $D_{\infty h}$ à C_{2h}, la représentation Σ_g^+ devient A_g et Σ_u^- devient A_u. La transition $A_g \rightarrow A_u$ dans C_{2h} est permise.

mentale 1,383 Å et pour la distance 1,204 Å), compte tenu de la répulsion entre les cœurs.

L'examen des courbes de la figure 2 montre qu'il n'est pas nécessaire, pour obtenir une bonne transition, d'adopter un Z plus petit pour l'état excité

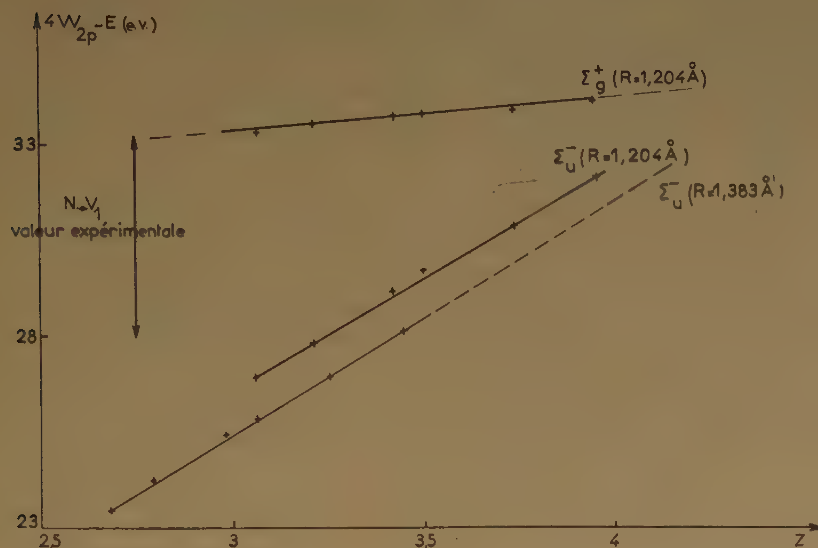


Fig. 2.

que pour l'état fondamental. On constate que le seul fait de calculer l'état excité pour la valeur expérimentale de la distance C-C, mais avec la même valeur de Z que pour l'état fondamental, suffit à améliorer la valeur de la transition $N \rightarrow V_1$, de manière à l'amener presque en coïncidence avec la valeur expérimentale. En revanche, si l'on garde un $Z_{fond.}$ (qui donne un potentiel d'ionisation raisonnable) de l'ordre de 3,4, et que l'on veuille adopter un $Z_{exc.}$ nettement plus petit, la transition (calculée pour les distances expérimentales) sera toujours trop grande.

IV. L'interaction des configurations.

On admet généralement que les résultats de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées peuvent être améliorés en introduisant l'interaction entre les configurations appartenant à la même multiplicité spectrale et à la même symétrie ([13]), le mot « configuration » désignant ce que nous avons appelé état électronique dans tout ce qui précède, et le terme « état » étant réservé aux résultats obtenus après interaction des configurations. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant d'introduire cette interaction dans les calculs relatifs à l'acétylène, bien que les résultats obtenus au paragraphe II soient déjà assez bons.

Dans cette molécule, il y aura interaction, pour les singulets, entre les cinq configurations Σ_g^+, entre les deux Σ_u^-, les quatre Δ_u, les quatre Δ_g et les deux Σ_u^+. Les cinq configurations Σ_g^+, par exemple, interagiront pour donner cinq états dont les fonctions d'onde seront de la forme :

$$\Psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2 + a_3 \psi_3 + a_4 \psi_4 + a_5 \psi_5$$

les $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_5$ étant les fonctions d'onde, du même type que (4), des configurations mises en jeu. Les calculs ont été faits pour tous les états de l'acétylène, avec la valeur $Z = 3{,}43$ choisie au paragr. II. Les résultats sont contenus dans le tableau VIII.

On constate, en comparant les tableaux VIII et VI que, pour les singulets, l'effet énergétique de l'interaction des configurations se fait surtout sentir sur les états Σ_u^+, Σ_g^+ et Δ_g où l'abaissement de l'énergie pour l'état le plus bas est respectivement de 5,67 e.v., 3,04 e.v., 1,72 e.v. Au contraire, l'interaction des configurations ne modifie que fort peu les énergies des états Σ_u^- et Δ_u. Dans le cas des triplets, la variation la plus importante d'énergie a lieu pour les états Δ_g (3,96 e.v.). On voit, d'après les poids de chaque configuration dans les états finaux (dernière colonne du tableau VIII) que, dans les états contenant des configurations mono et triexcitées (Σ_u^+, Σ_u^- et Δ_u), la configuration monoexcitée reste prédominante dans l'état de plus basse énergie.

Mais un résultat particulièrement important est que l'interaction configurationnelle a augmenté la grandeur de la transition $N \rightarrow V_1$, qui est passée de 4,56 e.v. avant interaction à 6,78 e.v. après interaction ; la transition de Σ_g^+ à Δ_u est elle aussi augmentée : le singulet $^1\Delta_u$ se situe maintenant à 8 e.v. et le triplet correspondant $^3\Delta_u$ à 5,54 e.v. de l'état fondamental, leur centre de gravité étant à 6,77 e.v. ; soit, en appliquant la correction de Mulliken ([20]), une transition de 7,27 e.v. Cette variation de $N \rightarrow V_1$ est due au fait que l'interaction des configurations abaisse beaucoup plus l'état fondamental que l'état excité. Il était important de savoir si ce résultat se conservait quelle que soit la valeur de Z utilisée. Afin de répondre à cette questio ,

TABLEAU VIII

Symétrie	Energies après interaction des config. à 4 W_{2p} près, en e.v.	Nbre de config.	Poids des config. classées dans l'ordre de leurs énergies croissantes avant I. C. en %				
			SINGULETS				
Σ_g^+	— 84,64	5	87,9	0,1	5,6	5,6	0,7
Σ_u^-	— 77,62	2	96,5	3,5			
*Δ_u	— 76,64	4	98,2	1,8			
Σ_g^+	— 74,29	5	2,6	46,0	47,9	3,2	0,3
Γ_g	— 72,48	1					
*Δ_g	— 69,98	4	50,5	49,5			
Σ_u^+	— 69,13	2	78,8	21,2			
Σ_g^+	— 68,83	5	1,0	32,9	16,6	49,1	0,4
Δ_g	— 66,51	4	49,5	50,5			
Σ_g^-	— 66,39	1					
Σ_u	— 61,01	2	3,5	96,5			
Δ_u	— 60,60	4	1,8	98,2			
Σ_g^+	— 58,52	5	5,9	14,0	13,2	16,2	50,7
Σ_u^+	— 42,34	2	21,2	78,8			
Σ_g^+	— 41,55	5	2,5	7,4	16,8	25,5	47,7
			TRIPLETS				
Σ_u^+	— 80,65	2	92,3	7,7			
*Δ_u	— 79,10	4	94,5	5,5			
Σ_u	— 77,62	2	96,5	3,5			
*Δ_g	— 74,58	4	50,6	49,4			
Σ_g^-	— 72,48	2	100	0			
Σ_g^+	— 66,97	1					
Δ_g	— 66,68	4	49,4	50,6			
Σ_g^-	— 66,39	2	0	100			
Σ_u^+	— 62,41	2	7,7	92,3			
Δ_u	— 61,75	2	5,5	94,5			
Σ_u^-	— 61,01	2	3,5	96,5			
			QUINTET				
Σ_g^+	— 76,67	1					

(*) Les quatre états Δ_g (de même que les quatre Δ_u) sont dégénérés deux à deux et les états correspondants après interaction le sont encore.

nous avons calculé l'état Σ_g^+ et le singulet Σ_u^- après interaction pour plusieurs valeurs de ρ. Pour cela, nous n'avons considéré, pour la symétrie Σ_g^+, que la configuration fondamentale et les deux configurations diexcitées qui interviennent le plus en poids, après la fondamentale, dans le premier état. Ce sont celles représentées par les fonctions d'onde suivantes :

$$\Psi_3 = 2^{-\frac{1}{2}} (4!)^{-\frac{1}{2}} \Sigma(-1)^P \, P[\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_4\bar{\varphi}_4 + \varphi_3\bar{\varphi}_3\varphi_2\bar{\varphi}_2]$$

$$\Psi_4 = 2^{-1} \times (\sqrt{3})^{-1} \times (4!)^{-\frac{1}{2}} \Sigma(-1)^P \, P[\varphi_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\bar{\varphi}_4 + \varphi_1\varphi_2\bar{\varphi}_3\bar{\varphi}_4 + \bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_3\varphi_4 + \bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2\varphi_3\varphi_4 - 2\,\varphi_1\bar{\varphi}_2\bar{\varphi}_3\varphi_4 - 2\,\bar{\varphi}_1\varphi_2\varphi_3\bar{\varphi}_4]$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX.

La courbe en pointillé la plus basse de la figure 1 traduit la variation en fonction de Z de $N \rightarrow V_1$ après interaction des configurations. On voit qu'elle est toujours très nettement au-dessus de la courbe correspondante avant interaction, de telle sorte que le résultat souligné précédemment se conserve quel que soit Z : l'interaction des configurations augmente la valeur de l'énergie de transition $N \rightarrow V_1$. Elle diminue, du même coup, l'accord avec l'expérience sauf pour les très grandes valeurs de Z ($Z > 3{,}6$) qui semblent assez improbables. Cependant, il n'en reste

TABLEAU IX

ρ	Z	Σ_g^+			Σ_u^-			N → V_1	
		(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(c)
7	3,08	— 81,19	1,99	— 83,18	— 74,79	0,33	— 75,12	6,40	8,06
7,3	3,21	— 81,37	2,27	— 83,64	— 75,66	0,43	— 76,09	5,71	7,55
7,8	3,43	— 81,60	2,80	— 84,40	— 77,04	0,58	— 77,62	4,56	6,78
8	3,52	— 81,67	3,03	— 84,70	— 77,57	0,65	— 78,22	4,10	6,48
8,5	3,74	— 81,80	3,65	— 85,45	— 78,81	0,88	— 79,69	2,99	5,76
9	3,96	— 82,02	4,32	— 86,34	— 80,11	1,17	— 81,28	1,91	5,06

(a) Valeurs avant interaction des configurations, en e.v.
(b) Abaissement dû à l'interaction des configurations, en e.v.
(c) Valeurs après interaction des configurations, en e.v.

pas moins que *la transition N → V_1 de l'acétylène reste toujours inférieure, quel que soit Z, à la transition correspondante de l'éthylène calculée dans la même approximation* (courbe supérieure en pointillé de la figure 1).

Conclusion.

Dans l'ensemble, les résultats que nous avons obtenus confirment donc la proposition fondamentale selon laquelle une liaison triple est, *par nature*, bathochrome par rapport à une liaison double, cette conclusion restant valable quelle que soit l'approximation employée. La méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées fournit même un assez bon résultat numérique. Le fait que l'interaction des configurations, qui constitue pourtant en principe un perfectionnement, détruise l'accord entre théorie et expérience traduit probablement le fait que cette méthode n'est pas bonne pour l'évaluation des transitions. Rappelons que l'on constate exactement le même phénomène si l'on examine de près les résultats relatifs à l'éthylène [13] et au butadiène [24] où l'interaction des configurations, tout en améliorant les résultats relatifs aux intensités d'absorption, diminue l'accord entre théorie et expérience en ce qui concerne la position de λ_{max}.

En fait, dans tous les cas déjà calculés, l'interaction des configurations a pour effet d'augmenter la grandeur de la transition N → V_1 et ce n'est que lorsque la valeur obtenue avant interaction est très en dessous de la valeur expérimentale que l'effet de l'interaction peut l'améliorer : c'est le cas dans le naphtalène [25] et le benzène [26]. Ce phénomène provient du fait que l'état fondamental (N) est généralement beaucoup plus abaissé par l'interaction que l'état excité (V_1), du moins lorsque les deux états n'appartiennent pas à la même symétrie.

Nota. — Ce travail était pratiquement terminé lorsqu'a paru un article de M. Ross [27], consacré également à la structure de l'acétylène. M. T. NAKAMURA, K. OHNO, M. KOTANI et K. HIJIKATA, de l'Université de Tokio, nous ont également fait parvenir un court résumé de leur travail sur le même sujet (Research group for the study of atomic and molecular structure, *Progress Report*, nº 1) [28]. Compte tenu des différences dans les paramètres adoptés, les résultats numériques de ces auteurs semblent en parfait accord avec les nôtres. En ce qui concerne l'interprétation de ces résultats, il ne semble pas toutefois que ces auteurs aient centré leur attention sur les mêmes problèmes que nous.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. S. MULLIKEN. — *J. Chimie Phys.*, 1949, **46**, 497.
(2) G. BERTHIER et B. PULLMAN. — *Compt. Rend.*, 1949, **228**, 397 ; A. PULLMAN et B. PULLMAN. — *Far. Soc. Disc.*, 1950, **9**, 46 ; J. F. MUSIC et F. A. MATSEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5256 ; pour un résumé des résultats obtenus dans cette approximation, voir : B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson éd., Paris, 1952.
(3) Ch. PRÉVOST, P. SOUCHAY et Mlle J. CHAUVELIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 714.
(4) Mme P. RAMART-LUCAS. — Structure des molécules et spectres d'absorption, *Traité de Chimie Organique*, sous la direction de V. Grignard, 1936, **2**, 59.
(5) A. D. WALSH. — *Quat. Rev.*, 1948, **2**, 73.
(6) H. H. SCHLUBACH et V. FRANZEN. — *Ann.*, 1951, **573**, 110.
(7) F. BOHLMANN. — *Ber.*, 1951, **84**, 545.
(8) G. RIO. — *Compt. Rend.* 1952, **235**, 1308.

(9) W. C. Price et W. T. Tutte. — *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **174**, 207.
(10) *a)* Woo Liu et Chu Chih. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 240.
b) G. W. King et C. K. Ingold. — *Nature*, 1952, **169**, 1101.
(11) J. Serre. — Travaux non publiés.
(12) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Mod. Phys.* 1951, **23**, 69.
(13) Il semble que la première application de l'interaction des configurations à une molécule organique soit le calcul de l'éthylène par R. G. Parr et B. L. Crawford. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 526.
(14) D. P. Craig. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **200**, 272, 930, 401.
(15) M. Goeppert-Mayer et A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
(16) H. J. Kopineck. — *Z. Naturf*, 1950 **5 a**, 420.
(17) H. Verleger. — *Physik. Z.*, 1937, **38**, 83.
(18) C. Zener. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 51.
(19) G. Berthier. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 194.
(20) R. G. Parr et R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1938.
(21) R. G. Parr et G. R. Taylor. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 497.
(22) A. D. Walsh. — *Nature*, 1952, **170**, 974.
(23) R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 517 ; R. S. Mulliken et C. A. Rieke. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 259.
(24) C. A. Coulson et J. Jacobs. — *Proc. Roy. Soc.*, 1951, **206**, 287.
(25) J. Jacobs. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 710.
(26) R. G. Parr, D. P. Craig et I. G. Ross. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1561.
(27) I. G. Ross. — *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 973.
(28) *(ajouté aux épreuves) voir aussi* : T. Nakamura, K. Ohno, M. Kotani, *et* K. Hijikata, *Prog Théor. Phys.* 1952, **8**, 387.

STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU FULVÈNE
INTRODUCTION DE L'INTERACTION CONFIGURATIONNELLE

par ANDRÉ JULG *et* Mme ALBERTE PULLMAN
(Ecole Normale Supérieure et Institut du Radium, Paris)

Manuscrit reçu le 2-6-53

RÉSUMÉ

La structure électronique de fulvène est étudiée à l'aide de la méthode de l'interaction des configurations en tenant compte de toutes les configurations contenues dans un intervalle de 12 e.v. à partir de la plus basse. Le procédé ne donne qu'une faible amélioration de la valeur du moment dipolaire théorique. Les valeurs calculées des énergies de transition $N \rightarrow V_1$ et $N \rightarrow V_2$ sont nettement supérieures aux valeurs expérimentales, mais les intensités d'absorption sont satisfaisantes. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus pour la même molécule, par la méthode du « champ moléculaire self-consistent ».

Nos calculs ont été effectués en tenant compte des intégrales tri- et quadricentriques. L'introduction de ces intégrales modifie complètement l'ordre des configurations que l'on obtient en les négligeant.

Parmi les perfectionnements récents de la méthode des orbitales moléculaires, les plus importants paraissent être la méthode du « champ moléculaire self-consistent » [1] et l'introduction de l'interaction des configurations [2]. Ces deux procédés de calcul n'ont été jusqu'ici employés que pour quelques composés conjugués élémentaires appartenant au groupe des « hydrocarbures alternants » : butadiène [3, 4], benzène [5], naphtalène [6], cyclobutadiène [7], en vue du calcul des caractéristiques énergétiques de l'état fondamental et de l'évaluation des transitions spectrales. Ces méthodes qui éliminent l'emploi de paramètres empiriques tels que β, semblent constituer un progrès sensible sur la méthode classique. Néanmoins, l'analyse des résultats obtenus jusqu'à présent ne permet pas encore d'émettre une opinion définitive sur la validité de ces procédés.

Les difficultés rencontrées par la méthode classique dans l'étude des hydrocarbures non alternants et le caractère empirique des améliorations proposées [8] nous ont incités à appliquer les méthodes perfectionnées à ces composés, espérant non seulement obtenir une meilleure connaissance théorique de ces corps, mais aussi éprouver la validité des méthodes.

De plus, l'intérêt tout particulier que présente l'étude approfondie des hydrocarbures non alternants réside dans le fait que ces molécules présentent, dans leur état fondamental (lorsque la symétrie moléculaire ne s'y oppose pas), un moment électrique permanent. Or la méthode L.C.A.O. classique, si elle rend bien compte de l'existence et même du sens et des grandeurs relatives des moments de ces molécules, ne permet pas de rendre compte de façon satisfaisante de leurs valeurs absolues que l'on obtient toujours beaucoup trop grandes.

Le composé que nous avons choisi pour commencer notre étude est le fulvène (isomère à doubles liaisons conjuguées croisées du benzène) pour lequel on dispose de calculs L.C.A.O. dans différentes approximations [8] ainsi que de données expérimentales précises sur le spectre et le moment dipolaire. Le calcul a été entrepris par notre groupe de chercheurs par les deux méthodes précitées. Récemment dans ce même journal, G. BERTHIER a publié les résultats obtenus par la méthode du champ moléculaire self-consistent [9] ; le présent travail est relatif à l'interaction des configurations. Jusqu'ici, la méthode n'a pas été appliquée à l'étude du problème des moments dipolaires, sauf dans une courte note de SANDORFY [10] relative à $C \equiv N$.

Un point important mérite d'être signalé dès maintenant. L'interaction configurationnelle sur les hydrocarbures alternants n'avait été appliquée, si l'on excepte le calcul du cyclobutadiène [7] et un dernier perfectionnement des calculs sur le benzène dû à PARR, CRAIG et ROSS [5], qu'en négligeant les intégrales à trois et quatre centres. L'erreur ainsi commise était difficilement estimable, étant donné le nombre considérable des termes négligés. Aussi avons-nous fait le calcul du fulvène compte tenu de ces intégrales dont la contribution s'est avérée effectivement très importante (voir paragraphe 3).

1. Caractéristiques expérimentales du fulvène.

Nous rappellerons tout d'abord quelques résultats expérimentaux relatifs aux grandeurs que les calculs théoriques vont nous permettre d'atteindre, notamment le moment dipolaire et le spectre ultraviolet.

Les grandeurs magnétiques ne seront pas envisagées dans cet article.

Bien que le fulvène lui même n'ait jamais encore été préparé, l'étude de ses dérivés alcoylés permet de se faire une idée suffisamment précise de ses propriétés.

En particulier la détermination des moments dipolaires du diméthylfulvène (1,48 D) et diéthylfulvène (1,44 D) (11), et du méthylisobutylfulvène (1,44 D) (12) permet d'estimer à 1,2 D environ celui du fulvène lui-même, non substitué.

De même on peut considérer en première approximation le spectre d'absorption du méthylisobutylfulvène comme caractérisant le spectre fondamental du fulvène. Ce spectre comprend (13, 14) deux bandes, l'une de faible intensité vers 3.600 Å (3,4 e.v.), l'autre de forte intensité vers 2.700 Å (4,6 e.v.), identifiées respectivement aux transitions NV_1 et NV_2, leurs forces oscillatrices moyennes respectives étant 0,012 et 0,32.

Aucun renseignement n'a été jusqu'à présent obtenu sur les dimensions de la molécule, son énergie de résonance ni sur son potentiel d'ionisation.

2. Les résultats L. C. A. O. classiques, compte tenu de la variation des β.

Les orbitales moléculaires L.C.A.O. obtenues par la méthode classique constituant le point de départ de la méthode de l'interaction des configurations, il nous a paru nécessaire de les choisir aussi bonnes que possible en accord avec le schéma géométrique postulé par le calcul ultérieur. Pour cela, nous les avons calculées par la méthode habituelle (8), compte tenu du recouvrement et de la variation de l'intégrale d'échange β avec la distance carbone-carbone.

Par analogie avec les résultats connus sur les diènes conjugués, comme le butadiène et le cyclopentadiène, nous avons admis les longueurs de 1,35 Å pour les liaisons « doubles » et 1,46 Å pour les liaisons « simples », ce schéma ayant de plus l'avantage d'attribuer aux angles du pentagone une même valeur 108°. Avec cette convention les intégrales de recouvrement S_{12}, S_{34}, S_{56} sont égales à 0,27854, S_{23}, S_{15}, S_{45} valant 0,23281 (9). En admettant la proportionnalité des intégrales d'échange aux intégrales de recouvrement, le calcul L.C.A.O. conduit aux résultats contenus dans le tableau I.

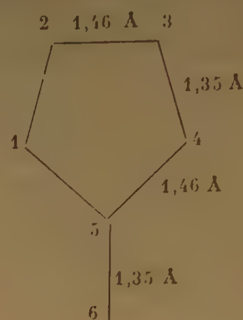


Fig. 1. — Numérotage des carbones et distances C-C adoptées.

(La figure 1 indique le numérotage adoptée pour les atomes.)

Tableau I

Energie $\left(k = \frac{E-\alpha}{\gamma}\right)$	Orbitale moléculaire	Symétrie (*)	Coefficients des orbitales atomiques					
			χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6
1,2511	φ_1	B_1	0,3438	0,3171	0,3171	0,3438	0,4103	0,2137
0,7390	φ_2	B_1	0,0394	0,4163	0,4163	0,0394	— 0,4542	— 0,4881
0,5617	φ_3	A_2	0,5406	0,3600	— 0,3600	— 0,5406	0	0
— 0,3667	φ_4	B_1	— 0,3862	0,3305	0,3305	— 0,3862	— 0,2416	0,7260
— 2,5819	φ_5	A_2	0,5138	— 0,7717	0,7717	— 0,5138	0	0
— 3,1646	φ_6	B_1	— 0,5842	0,2320	0,2320	— 0,5842	0,8979	— 0,5338

Les charges électriques qui se déduisent de ces résultats sont contenues dans le tableau II.

Tableau II

$q_1 = q_4$	$q_2 = q_3$	q_5	q_6
1,060	1,052	1,036	0,740

Le moment dipolaire qui en résulte est dirigé vers le cycle et vaut 3,25 D. (La valeur calculée avec tous les β égaux était 4,8 D.)

La différence entre l'énergie du niveau fondamental $6\alpha + 5,1035\ \gamma$ et celle des électrons π supposés

(*) La notation employée est celle de Eyring, Walter et Kimball (15).

localisés selon le schéma classique sans modification des dimensions géométriques constitue l'énergie de résonance verticale E_R [16]. L'énergie de la formule classique est celle de trois doubles liaisons indépendantes :

$$3 \times 2 \left(\alpha + \frac{\gamma}{1 + S_{12}}\right) \text{ soit } 6\,\alpha + 4{,}6929\,\gamma$$

L'énergie de résonance qui en résulte est 0,411 γ.

D'autre part, la première transition spectrale correspond au passage d'un électron de l'orbitale 3 sur l'orbitale 4. Elle met en jeu une énergie de 0,9284 γ. Si l'on compare à la valeur expérimentale (27.000 cm^{-1}) on voit que le γ spectroscopique vaut environ 29.000 cm^{-1}. En prenant toutes les intégrales d'échange égales l'énergie était 0,8066 γ [17], ce qui attribuait une valeur de 33.000 cm^{-1} au γ spect. L'amélioration des intégrales d'échange a rapproché la valeur de γ de celle admise pour les systèmes benzéniques : 24.000 cm^{-1}. Le moment de cette transition est Q = 0,473 Å, correspondant à la force oscillatrice f = 0,06 c.g.s.

La seconde transition (2 → 4) vaut 1,1507 γ au lieu de 1,0713 γ [17], ce qui donne pour le γ spect. correspondant 33.000 cm^{-1}. La force oscillatrice de la transition est 0,9 c.g.s.

Enfin le potentiel d'ionisation est précisément, au signe près, l'énergie d'un électron sur la plus haute orbitale liante : $\Pi = -(\alpha + 0{,}562\,\gamma)$.

3. Les configurations du fulvène.

Les différentes « configurations » de la molécule sont obtenues en occupant de toutes les façons possibles les orbitales L.C.A.O. précédentes par les six électrons π, compte tenu du principe d'exclusion. Au lieu d'adopter, comme dans la méthode classique, pour fonction d'onde d'une configuration, le simple produit des spinorbitales occupées, un premier perfectionnement consiste à prendre pour fonction d'onde un produit *antisymétrisé* de ces spinorbitales et à calculer l'énergie correspondante à l'aide de l'hamiltonien incluant explicitement la répulsion électronique [18].

On peut écrire l'hamiltonien pour le système des six électrons π du fulvène sous la forme :

$$(1) \qquad \mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^{6} [T(\nu) + U(\nu)] + \sum_{\mu<\nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}$$

en désignant par T (ν) l'opérateur énergie cinétique pour l'électron ν, par U (ν) l'opérateur potentiel pour l'électron ν du squelette moléculaire dépouillé des électrons π, et par $r_{\mu\nu}$ la distance entre les électrons μ et ν.

De plus, en négligeant formellement les atomes d'hydrogène, on écrit :

$$(2) \qquad U(\nu) = \sum_{K=1}^{6} U_K(\nu)$$

en appelant U_K (ν) le potentiel créé par un atome de carbone K *ionisé* dans la molécule. En outre on utilise la relation :

$$(3) \qquad U_K(\nu) = U^o_K(\nu) - e^2 \int \frac{|\chi_K(\lambda)|^2}{r_{\nu\lambda}}\, d\tau_\lambda,$$

en appelant U^o_K (ν) le potentiel créé par l'atome *neutre* K.

L'énergie de l'état décrit par la fonction antisymétrisée ψ,

$$(4) \qquad E = \int \psi^* \mathcal{H} \psi \, d\tau$$

s'exprime alors en fonction des quantités :

$$(5) \quad \begin{cases} \varepsilon_I = \int \varphi_I(\nu)\,[T(\nu) + U(\nu)]\,\varphi_I(\nu)\, d\tau_\nu \\ \gamma_{II'} = \iint \varphi_I(\nu)\,\varphi_{I'}(\mu)\,\dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}}\,\varphi_I(\nu)\,\varphi_{I'}(\mu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \\ \delta_{II'} = \iint \varphi_I(\nu)\,\varphi_{I'}(\mu)\,\dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}}\,\varphi_{I'}(\nu)\,\varphi_I(\mu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \end{cases}$$

(les fonctions φ étant réelles).

Les intégrales précédentes se ramènent elles-mêmes, à l'aide des expressions des φ, à des combinaisons d'intégrales de deux types portant sur les orbitales atomiques :

$$(6) \quad \begin{cases} (K, rs) = -\int \chi_r(\nu)\, U^o_K\, \chi_s(\nu)\, d\tau_\nu \\ (rs, tu) = \iint \chi_r(\mu)\,\chi_s(\mu)\,\dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}}\,\chi_t(\nu)\,\chi_u(\nu)\, d\tau_\mu\, d\tau_\nu \end{cases}$$

Les intégrales (6) sont calculables par des formules connues tant qu'elles sont mono- ou bicentriques [19]. Pour les intégrales tri- et quadricentriques (K = R, S avec $r \neq s$, ou $r \neq s \neq t \neq u$) les formules pour un calcul exact n'ont pas encore été établies et l'on se contente jusqu'ici de formules approchées [20] dont il n'est pas très facile de supputer le degré d'approximation bien que l'on ait de bonnes raisons d'admettre que les valeurs obtenues sont assez correctes [21]. Le calcul de ces dernières intégrales étant, de plus, extrêmement long, la plupart des auteurs les ont jusqu'à présent simplement négligées. Or l'examen des calculs relatifs au benzène [5] montre que l'introduction de ces intégrales dans le calcul de l'interaction configurationnelle a pour effet, entre autres,

de modifier du *simple au double* la grandeur de la transition $N \rightarrow V_1$.

En présence de ces différences nous avons effectué le calcul des ε, γ et δ du fulvène, d'une part avec toutes les intégrales, et d'autre part dans l'approximation employée par J. JACOBS ([6]) pour le naphtalène, c'est-à-dire en négligeant les intégrales à trois et quatre centres et en ne gardant parmi les intégrales de pénétration (K, *rs*), les intégrales d'échange (*rs*, *rs*) et hybrides (*rr*, *rs*) que celles relatives à des atomes adjacents (*). Les résultats respectifs de ces deux approximations sont contenus dans les colonnes 1 et 2 du tableau III. Nous avons utilisé les intégrales évaluées, pour le schéma postulé au paragraphe 2, par G. BERTHIER ([9]) que nous remercions ici de nous les avoir communiquées.

TABLEAU III

	1	2
	(a)	
ε_1	W_{2p} — 1,2034 (b)	W_{2p} — 0,7175
ε_2	W_{2p} — 0,8023	W_{2p} — 0,7393
ε_3	W_{2p} — 0,7998	W_{2p} — 0,6950
ε_4	W_{2p} — 0,6550	W_{2p} — 0,7926
ε_5	W_{2p} — 0,7334	W_{2p} — 1,0960
ε_6	W_{2p} — 0,7865	W_{2p} — 1,2230
γ_{11}	0,2426	0,1361
γ_{12}	0,1974	0,1413
γ_{13}	0,2020	0,1572
γ_{14}	0,1815	0,1533
γ_{15}	0,2314	0,2256
γ_{16}	0,2538	0,3210
γ_{22}	0,1614	0,1527
γ_{23}	0,1530	0,1290
γ_{24}	0,1833	0,1871
γ_{25}	0,1867	0,2257
γ_{26}	0,2097	0,2613
γ_{33}	0,1820	0,2175
γ_{34}	0,1480	0,1597
γ_{35}	0,2100	0,2671
γ_{36}	0,1975	0,2667
γ_{44}	0,1887	0,2248
γ_{45}	0,1616	0,2513
γ_{46}	0,2070	0,3135
γ_{55}	0,2788	0,3776
γ_{56}	0,1980	0,4350
γ_{66}	0,2504	0,6360
δ_{12}	0,0570	0,0870
δ_{13}	0,0457	0,0758
δ_{14}	0,0280	0,0594
δ_{15}	0,0308	0,0364
δ_{16}	0,0324	0,0478
δ_{23}	0,0177	0,0349
δ_{24}	0,0542	0,0843
δ_{25}	0,0298	0,0261
δ_{26}	0,0360	0,0457
δ_{34}	0,0194	0,0198
δ_{35}	0,0495	0,0970
δ_{26}	0,0489	0,0543
δ_{45}	0,0167	0,0725
δ_{46}	0,0534	0,0126
δ_{56}	0,0106	0,0369

(a) W_{2p} est l'énergie d'un électron π sur un atome de carbone dans l'état de valence approprié. La valeur utilisée est $W_{2p} =$ — 11,28 e.v. ([29b]).

(b) L'unité énergétique est $\frac{Ze^2}{2a_0}$ soit 43,25436 e. v. pour $Z = 3,18$.

Pour mieux juger de la différence — qui porte sur les chiffres significatifs (**) — il suffit de comparer les valeurs obtenues dans les deux approximations pour quelques transitions spectrales. Nous donnons comme exemple les cinq transitions monoélectroniques (c'est-à-dire correspondant au passage d'un électron sur une orbitale supérieure initialement non occupée) entre la configuration fondamentale et les configurations appartenant à la symétrie A_1.

TABLEAU IV

Transition (*)	Valeur empir. en unité γ	Valeur calculée avec toutes les intég. $\left(\text{en } \frac{Ze^2}{2a_0}\right)$	Val. approchée $\left(\text{en } \frac{Ze^2}{2a_0}\right)$
$E_0 \rightarrow E_1^{21}$	1,106	0,209	0,193
$E_0 \rightarrow E_1^{14}$	1,618	0,228	0,167
$E_0 \rightarrow E_1^{35}$	3,144	0,273	0,124
$E_0 \rightarrow E_1^{23}$	3,904	0,295	0,325
$E_0 \rightarrow E_1^{16}$	4,416	0,314	0,249

(*) Les notations sont celles de J. JACOBS et C. A. COULSON ([4]).

L'examen de l'ensemble de ces résultats montre très nettement que le genre d'approximation utilisé jusqu'ici est loin d'être satisfaisant. Ainsi, par exemple, l'ordre obtenu pour les ε_i est complètement *inversé* selon que l'on introduit ou que l'on néglige les intégrales à trois et quatre centres et celles à deux centres éloignés. De même, l'ordre des transitions monoélectroniques indiquées dans le tableau IV est complètement différent dans les deux approximations. Il est à noter d'ailleurs que l'introduction de

(*) Dans le calcul relatif au butadiène ([4]) COULSON et JACOBS, négligeant toujours les intégrales tri- et quadricentriques, conservent, en plus des intégrales coulombiennes pures (*rr*, *ss*), les intégrales d'échange et de pénétration-échange pour les atomes adjacents ou non. La différence n'affecte pas nos conclusions.

(**) L'évaluation de l'erreur commise sur les γ et δ est fort délicate. En admettant une erreur absolue de 10^{-5} sur les intégrales (*rs*, *tu*), on peut montrer qu'il en découle une incertitude de 3.10^{-4} sur les γ et δ, mais dans la suite des calculs nous avons conservé un nombre suffisant de décimales afin de n'introduire dans les résultats aucune erreur supplémentaire provenant du calcul numérique.

toutes les intégrales rétablit, pour ces transitions, l'ordre obtenu par la méthode empirique, ordre qu'un calcul approché paraissait modifier. Ces résultats permettent de penser que certains classements assez surprenants dans l'ordre des énergies des configurations de quelques molécules ([4], [6]), ne subsisteraient peut-être pas si toutes les intégrales étaient introduites dans les calculs. Il s'ensuit que, lors du choix des configurations que l'on superpose pour obtenir une approximation meilleure (voir paragraphe suivant), le fait d'avoir négligé des intégrales peut amener à conserver indûment des configurations en réalité peu importantes et à en négliger, en revanche, d'autres dont le poids peut être considérable. De plus il est bien évident que le fait de négliger ces intégrales se fait sentir aussi sur les termes d'interaction entre configurations et il serait pour le moins hasardeux d'affirmer qu'un ensemble aussi complexe d'erreurs de cette envergure puisse se compenser autrement que fortuitement. Il semble donc difficile d'accorder un grand crédit aux résultats antérieurs obtenus dans l'approximation précitée.

TABLEAU V

Valeurs des transitions entre la configuration fondamentale et les singulets mono- et diexcités $\left(\text{en } \frac{Ze^2}{2a_0}\right)$

Symétrie A_1				Symétrie B_2			
Transitions E_1		Transitions E_2		Transitions E_1		Transitions E_2	
E_1^{24}	0,209	E_2^{24}	0,293	E_1^{34}	0,131	$E_2^{22,45}$	0,332
E_1^{14}	0,228	E_2^{34}	0,298	E_1^{36}	0,290	$E_2^{33,45}$	0,338
E_1^{35}	0,273	E_2^{14}	0,469	E_1^{25}	0,301	$E_2^{33,56}$	0,380
E_1^{26}	0,295	E_2^{35}	0,488	E_1^{15}	0,328	$E_2^{22,53}$	0,500
E_1^{16}	0,314	E_2^{26}	0,511			$E_2^{11,45}$	0,505
		E_2^{36}	0,519			$E_2^{11,56}$	0,544
		E_2^{16}	0,548			$E_2^{12,45}$	0,498 / 0,502
		E_2^{25}	0,608			$E_2^{12,56}$	0,570 / 0,576
		E_2^{15}	0,652			$E_2^{23,46}$	0,471 / 0,445
		$E_2^{33,46}$	0,379			$E_2^{13,46}$	0,465 / 0,535
		$E_2^{22,46}$	0,373			$E_2^{23,44}$	0,294
		$E_2^{11,46}$	0,549			$E_2^{13,44}$	0,419
		$E_2^{12,44}$	0,433			$E_2^{33,56}$	0,448
		$E_2^{12,55}$	0,683			$E_2^{23,55}$	0,547
		$E_2^{12,66}$	0,582			$E_2^{13,55}$	0,606
		$E_2^{23,45}$	0,449 / 0,365			$E_2^{23,66}$	0,515
		$E_2^{13,45}$	0,459 / 0,457			$E_2^{13,66}$	0,570
		$E_2^{23,56}$	0,582 / 0,475			$E_2^{22,56}$	0,504
		$E_2^{13,56}$	0,580 / 0,531			$E_2^{11,53}$	0,545
		$E_2^{12,46}$	0,478 / 0,548				

En ce qui concerne le problème du fulvène lui-même, nous nous bornerons désormais aux résultats obtenus avec toutes les intégrales. Le tableau V rassemble les positions des singulets mono- et diexcités, l'origine des énergies étant celle de la configuration fondamentale :

$$E_0 = 6\ W_{2p} - 2{,}696, \text{ soit } - 184{,}31 \text{ e.v.}$$

(on a appelé configuration monoexcitée, diexcitée, etc., une configuration qui diffère de la configuration fondamentale par l'excitation d'un, deux, etc., électrons).

On constate que la première transition correspondant au passage de l'état fondamental E_0 au premier singulet excité vaut 5,67 e.v., soit 45.900 cm^{-1}. La seconde transition ($E_0 \rightarrow E_1^{24}$) est de 9,05 e.v., soit 73.400 cm^{-1}. Les triplets correspondant à ces deux singulets sont situés respectivement à 1,69 e.v. et 4,37 e.v. de E_0. Quant aux moments de transition, on sait que l'antisymétrisation conserve leur valeur ([22]).

Le potentiel d'ionisation calculé d'après MULLIKEN ([23]) par la formule :

$$\Pi = -\varepsilon_3 - \sum_{j=1}^{3} (2\ \gamma_{3j} - \delta_{3j}) \tag{7}$$

vaut — 10,04 e.v.

Rappelons enfin que les charges n'ont pas été modifiées par l'antisymétrisation ([22]) et que par conséquent le moment dipolaire est resté inchangé.

4. Interaction des configurations.

Le principe du perfectionnement dit de l'interaction configurationnelle est d'admettre que les configurations appartenant à la même symétrie constituent des représentations approchées du système et que l'on peut obtenir une meilleure description de la fonction d'onde moléculaire Ψ en la construisant comme une fonction de variation linéaire développée sur les fonctions d'onde ψ_p de toutes les configurations.

$$\Psi = \sum_p C_p\ \psi_p \tag{8}$$

Les nouvelles valeurs W de l'énergie après interaction sont données par l'équation séculaire habituelle de la méthode de variation linéaire :

(9) $$|\mathcal{H}_{pq} - W\delta_{pq}| = 0$$

Les éléments $\mathcal{H}_{pq}$ étant de la forme :

(10) $$\mathcal{H}_{pq} = \int \psi_p \, \mathcal{H} \, \psi_q \, d\tau$$

et les ψ_p des configurations étant supposées orthogonales.

Les éléments diagonaux de l'équation (9) sont simplement les différences E_p-W, les E_p étant les énergies des configurations précédemment calculées. Les éléments non diagonaux ne sont différents de zéro que pour deux configurations se déduisant l'une de l'autre par le saut de deux électrons au plus.

Il n'est malheureusement pas possible de résoudre exactement le problème pour chaque symétrie en prenant toutes les configurations et un choix s'impose parmi celles-ci. Pour effectuer ce choix, deux possibilités se présentent : la première consiste à évaluer de façon approximative les importances relatives des configurations par l'examen des éléments de l'équation séculaire (9). Malheureusement, ce genre d'évaluation *a priori*, outre qu'il impose le travail considérable de calculer tous les éléments matriciels de la première ligne au moins de l'équation séculaire, n'est pas suffisamment précis pour que l'on soit certain de choisir effectivement les configurations les plus importantes. La seconde possibilité est d'introduire les configurations dans l'ordre de leurs énergies croissantes en prenant un éventail énergétique *raisonnable* que la plupart des auteurs évaluent à environ 10 e.v. C'est ce dernier procédé que nous avons adopté.

Pour la symétrie A_1, la configuration fondamentale E_0 est suivie d'un groupe de trois configurations monoexcitées E_1^{24}, E_1^{14} et E_1^{35} dont la dernière se trouve déjà à 11,81 e.v. de E_0. L'intervalle énergétique couvert de E_0 à E_1^{35} étant d'un ordre de grandeur suffisant, nous avons calculé l'interaction de ces configurations en étudiant l'effet de l'introduction progressive d'une, deux puis trois d'entre elles avec la fondamentale. Les résultats concernant l'état fondamental résultant sont contenus dans le tableau VI.

En premier lieu, on constate que l'abaissement énergétique de l'état fondamental par l'interaction est assez faible, le poids de la configuration E_0 restant considérable (97 % avec quatre configurations).

La seconde partie du tableau donne les valeurs des charges électriques et du moment dipolaire correspondant. Les charges ont été calculées en identifiant l'expression qui donne la position du centre de gravité $\vec{G}$ des n électrons i de coordonnées $\vec{r_i}$ décrits par la fonction d'onde Ψ (1, 2,... n).

(11) $$n\,\vec{G} = \sum_{i=1}^{n} \int \Psi^* (1, 2, \ldots n)\, \vec{r_i}\, \Psi (1, 2, \ldots n)\, d\tau$$

à l'expression classique :

(12) $$\sum_K q_K \, \vec{R_K}$$

où q_K désigne la charge et $\vec{R_K}$ la position de l'atome K dans la molécule ([24]).

On constate que :

a) La distribution des charges après interaction est peu modifiée par l'introduction de la première configuration excitée, mais qu'elle devient ensuite notablement différente de la répartition initiale (3e et 4e lignes du tableau VI).

b) Le moment dipolaire reste toujours dirigé vers le cycle.

TABLEAU VI

n	W — E_0 (e.v.)	(a) E_0	E_1^{24}	E_1^{14}	E_1^{35}	(b) $q_1 = q_4$	$q_2 = q_3$	q_5	q_3	μ (D)
1	0	1				1,060	1,052	1,036	0,740	3,25
2	— 0,041	0,998	— 0,068			1,063	1,023	1,013	0,814	2,20
3	— 0,257	0,988	— 0,059	0,145		0,997	1,082	0,957	0,855	2,41
4	— 0,348	0,985	— 0,064	0,138	— 0,086	0,940	1,137	0,959	0,887	3,05

n = nombre de configurations introduites.
(a) coefficient des configurations dans la fonction d'onde de l'état fondamental.
(b) charges des atomes et moment dipolaire.

c) Il n'est que légèrement diminué par l'introduction de l'interaction, sans que l'on puisse constater d'ailleurs de variation régulière lorsque l'on augmente le nombre des configurations.

En présence de ces résultats, il nous a semblé intéressant d'introduire la configuration suivante qui est une configuration diexcitée. Le tableau VII rassemble les résultats relatifs à ce calcul.

TABLEAU VII

$E - E_0$ (e.v.)	Coefficients des configurations					Charges				μ (D)
	E_0	E_1^{24}	E_1^{14}	E_1^{35}	E_2^{14}	$q_1 = q_4$	$q_2 = q_3$	q_5	q_6	
— 0,731	0,971	— 0,107	0,092	— 0,087	— 0,175	0,972	1,103	0,955	0,894	2,58

L'introduction de E_2^{14} abaisse encore l'énergie de l'état fondamental sans changer beaucoup le poids de E_0. On retrouve une distribution des charges analogue à celle obtenue avec quatre configurations et l'abaissement du moment dipolaire est du même ordre de grandeur que dans les approximations précédentes.

Passons maintenant à l'étude des transitions spectroscopiques. La première transition $N \rightarrow V_1$ met en jeu un état excité de la symétrie B_2. Pour cette symétrie nous avons calculé l'interaction entre les premiers singulets E_1^{34}, E_1^{36} E_2^{23}, ^{44} et E_1^{25}. Les résultats concernant le premier état appartenant à cette symétrie sont contenus dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

	(a)	*(b)*			
n	$W_1 - E_0$ (e.v.)	E_1^{34}	E_1^{36}	$E_2^{23,44}$	E_1^{25}
1	5,67	1	0	0	0
2	4,78	0,947	— 0,321	0	0
3	4,52	0,942	— 0,286	— 0,177	0
4	4,52	0,942	— 0,284	— 0,178	— 0,019

(a) Energie du premier singulet excité (par rapport à E_0).
(b) Coefficient des configurations dans la fonction d'onde du premier singulet excité.

L'introduction de la quatrième configuration ne modifie pratiquement pas le résultat de l'interaction entre les trois premières. Nous avons adopté les valeurs correspondant à la ligne 4 du tableau VIII pour calculer les grandeurs de la transition $N \rightarrow V_1$ avec celles du tableau VI.

Les résultats de ce calcul sont donnés dans le tableau IX avec les valeurs des moments de transition Q et des intensités *f* (calculées avec $\gamma_{exp} = 27.000$ cm^{-1}).

TABLEAU IX

n	$N \rightarrow V_1$ (e.v.)	Q Å (A)	*f* (c.g.s.)
1	4,52	0,220	0,014
2	4,56	0,193	0,011
3	4,78	0,307	0,028
4	4,87	0,337	0,033

n est le nombre de configurations introduites dans le calcul de l'état fondamental.

Ce tableau indique une légère amélioration de la grandeur de la transition par rapport à sa valeur avant interaction (5,67 e.v.), amélioration qui va d'ailleurs en s'amenuisant à mesure que *n* augmente. D'autre part, l'intensité calculée est nettement inférieure à sa valeur avant interaction (0,060 c.g.s.).

La transition $N \rightarrow V_2$ met en jeu un état excité de la même symétrie A_1 que le fondamental. Après interaction, cet état, calculé avec quatre configurations, se trouve à 9,06 e.v. de l'état fondamental et a pour fonction d'onde l'expression :

$$\Psi(V_2) = 0{,}016\ \psi(E_0) + 0{,}867\ \psi(E_1^{24}) + 0{,}437\ \psi(E_1^{14}) + 0{,}241\ \psi(E_1^{35})$$

La valeur de la transition reste pratiquement semblable à celle obtenue avant interaction, beaucoup

trop grande par rapport à la valeur expérimentale de 4,6 e.v., mais l'intensité prend la valeur 0,43 c.g.s. assez proche de la valeur expérimentale (0,32 c.g.s.) et en très nette amélioration sur la valeur avant interaction (1,022 c.g.s.).

Nous avons calculé les positions des triplets correspondants aux singulets excités identifiables à V_1 et V_2. Le premier triplet de la symétrie B_2 calculé avec la même approximation que V_1 se trouve à 3,4 e.v. de l'état fondamental E_0, la séparation singulet-triplet étant de 1 e.v., un peu supérieure à sa valeur avant interaction, mais d'un ordre de grandeur tout à fait raisonnable. Le triplet correspondant au premier singulet de la symétrie A_1 se trouve à 3,7 e.v. du niveau fondamental, ce qui correspond à une séparation de 5 e.v. qui semble beaucoup trop grande.

5. Comparaison avec les résultats de la méthode du champ moléculaire self-consistent.

Rappelons que, pour les grandeurs étudiées ici, la méthode du champ moléculaire self-consistent a conduit aux résultats suivants [9] :

a) moment dipolaire de 1,13 D (dirigé vers le cycle) en accord parfait avec l'expérience ;

b) transition $N \rightarrow V_1$: 4,95 e.v., $f = 0{,}013$ c.g.s. ;

c) transition $N \rightarrow V_2$: 7,51 e.v., $f = 0{,}55$ c.g.s.

Il en résulte que, pour le moins dans le cas du fulvène et dans les limites de l'interaction admise, la méthode self-consistente est indiscutablement meilleure que l'interacton configurationnelle pour le calcul du moment dipolaire, mais que les deux procédés donnent des résultats sensiblement équivalents en ce qui concerne les transitions et leurs intensités. Il se peut naturellement que l'introduction d'une interaction plus complète améliorerait l'accord entre les deux méthodes, mais les calculs que cela nécessiterait représentent un travail considérable, bien plus long que l'application de la méthode du champ moléculaire self-consistent.

Un point particulier de la comparaison des résultats des deux méthodes mérite encore d'être souligné : il s'agit de la distribution des charges électriques. La figure 2 rappelle la répartition obtenue par la méthode du champ moléculaire self-consistent (*a*) et la répartition obtenue par interaction des quatre premières configurations du fulvène (*b*).

Les deux distributions sont très différentes puisque la première comporte un seul carbone positivement chargé (le carbone terminal), alors que la seconde indique tous les carbones positifs sauf les deux carbones 2 et 3 — la première distribution correspondant d'ailleurs *qualitativement* à la distribution L.C.A.O. classique. La méthode self-consistente donnant une valeur nettement meilleure du moment dipolaire, il paraît probablement que la distribution électronique obtenue par cette méthode est celle qui correspond la mieux à la réalité.

Remarquons à ce sujet que le fulvène n'est pas la seule molécule où les deux méthodes conduisent à des distributions de charges différentes : dans le butadiène, en effet, la méthode du champ moléculaire self-consistent donnait [3, 9] une charge légèrement positive sur les carbones extrêmes de la molécule alors que l'interaction configurationnelle [4] donne en ces points une charge inverse. Cependant il n'est pas impossible que ce dernier résultat provienne de l'erreur considérable introduite par l'omission des intégrales tri- et quadricentriques. L'opinion selon laquelle la distribution électrique obtenue par la première méthode est probablement la plus correcte est étayée par le fait que l'on obtient une légère polarité dans le même sens en calculant la répartition des charges dans le butadiène par la méthode des paires électroniques, compte tenu des formules ioniques [25].

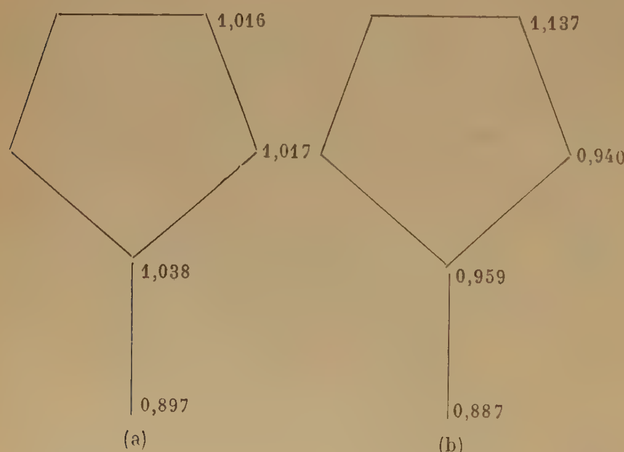


Fig. 2.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69-89.
(2) Il semble que le premier calcul d'une molécule avec interaction des configurations soit le travail sur l'éthylène de R. G. Parr et B.L. Crawford Jr. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 526.
(3) Méthode du champ moléculaire self-consistent : R. G. Parr et R. S. Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(4) Interaction configurationnelle. C. A. Coulson et J. Jacobs. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1951, **206**, 287.
(5) D. P. Craig. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1950, **200**, 474 ; *Far. Soc. Disc.*, 1950, **9**, 5 ; C.W. L. Bevan et D. P. Craig. — *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 564 ; C. C. J. Roothaan et R. G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1001 ; R. G. Parr et D. P. Craig et I. G. Ross. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1561.
(6) J. Jacobs. — *Proc. Phys. Soc.* A, 1949, **62**, 710.
(7) D. P. Craig. — *Proc. Roy. Soc.* A, 1950, **202**, 498.
(8) Pour une étude d'ensemble, voir p. ex. : B. Pullman et A. Pullman. — *Les théories électroniques de la chimie organique* ; Masson, Paris, 1952.

(9) G. Berthier. — *J. Chimie Phys.*, 1953, **50**, 344.
(10) C. Sandorfy. — *Compt. Rend.*, 1951, **232**, 2449.
(11) G. W. Wheland et D. E. Mann. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 264.
(12) E. D. Bergmann et E. Fischer. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1084.
(13) E. D. Bergmann et Y. Hirshberg. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1091.
(14) J. H. Day et J. C. Lukman. — *Ohio J. Chem. Soc.*, 1952, **52**, 335.
(15) H. Eyring, J. Walter et G. E. Kimball. — *Quantum Chemistry*, Appendix VII, J. Wiley, New-York, 1949.
(16) R. S. Mulliken et R. G. Parr. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1271.
(17) A. Pullman, G. Berthier et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **17**, 1097.
(18) M. Goeppert-Mayer et A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
(19) Voir, par exemple : H. J. Kopineck. — *Zeitsch. f. Naturforsch.*, 1950, **5 a**, 8.
(20a) A. L. Sklar. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 984.
(20b) R. S. Mulliken. — *J. de Chimie Phys.*, 1949, **46**, 500 et 521.
(21) Voir par exemple K. Rüdenberg. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1433.
(22) R. Daudel et A. Laforgue. — *Compt. Rend.*, 151, **233**, 623.
(23) R. S. Mulliken. — *J. Chimie Phys.*, 1949, **46**, 680.
(24) Voir (22) et aussi : *Conference on quantum-mechanical methods in valence theory*, Shelter Island, septembre 1951.
(25) Répartition des charges calculées d'après les poids des formules indiqués par M. Simonetta. — *J. Chimie Phys.*, 1952, **49**, 68.

ETUDE DE LA RADIOLYSE DES SOLUTIONS DILUÉES DE DIPHÉNYLPICRYLHYDRAZYLE (DPPH) DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES

I. — Radiolyse du chloroforme

Mise au point d'une méthode de dosage chimique des rayonnements ionisants.

par A. CHAPIRO
Laboratoire de Chimie Physique, Paris
et J. W. BOAG, M. EBERT et L. H. GRAY
Radiotherapeutic Research Unit, Hammersmith Hospital, London

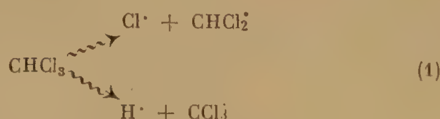
Manuscrit reçu le 10-6-53

RÉSUMÉ

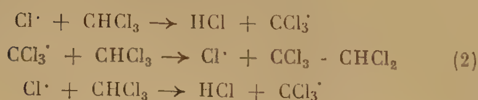
La décoloration des solutions diluées de DPPH sous l'influence des rayons X et γ permet d'étudier la radiolyse du chloroforme. L'influence de la concentration du DPPH sur la vitesse de la réaction est interprétée à l'aide d'hypothèses simples. Le rendement chimique par unité d'énergie absorbée ne semble pas dépendre de la longueur d'onde des rayonnements étudiés : rayons γ, rayons X de 1,2 MeV, de 190 kV et 37 kV. L'étude cinétique de la réaction permet de conclure qu'aux faibles intensités, les radicaux libres produits par l'irradiation ne sont pas distribués uniformément dans tout le volume irradié. La décoloration des solutions de DPPH étant une réaction très sensible, elle peut trouver des applications pour la dosimétrie chimique des rayonnements ionisants.

Introduction.

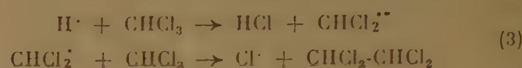
La radiolyse du chloroforme pur a déjà été étudiée il y a 25 ans par GUNTHER, VON DER HORST et CRONHEIM ([14]). Ces auteurs soumettaient le chloroforme à l'action des rayons X et étudiaient la quantité d'acide chlorhydrique formé au cours de l'irradiation. Pour interpréter leurs résultats, CRONHEIM et GUNTHER ([7]) ont supposé que l'acide chlorhydrique était formé par une réaction en chaîne à partir des radicaux libres produits par le rayonnement, selon le schéma cinétique suivant :



$$CHCl_3 \rightsquigarrow Cl^{\cdot} + CHCl_2^{\cdot} \quad ; \quad CHCl_3 \rightsquigarrow H^{\cdot} + CCl_3^{\cdot} \qquad (1)$$

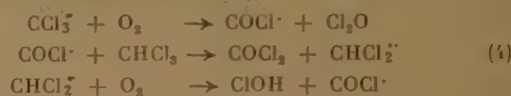


$$\begin{aligned} Cl^{\cdot} + CHCl_3 &\rightarrow HCl + CCl_3^{\cdot} \\ CCl_3^{\cdot} + CHCl_3 &\rightarrow Cl^{\cdot} + CCl_3 - CHCl_2 \\ Cl^{\cdot} + CHCl_3 &\rightarrow HCl + CCl_3^{\cdot} \end{aligned} \qquad (2)$$



$$\begin{aligned} H^{\cdot} + CHCl_3 &\rightarrow HCl + CHCl_2^{\cdot} \\ CHCl_2^{\cdot} + CHCl_3 &\rightarrow Cl^{\cdot} + CHCl_2\text{-}CHCl_2 \end{aligned} \qquad (3)$$

En présence d'oxygène, on aurait en outre :



$$\begin{aligned} CCl_3^{\cdot} + O_2 &\rightarrow COCl^{\cdot} + Cl_2O \\ COCl^{\cdot} + CHCl_3 &\rightarrow COCl_2 + CHCl_2^{\cdot} \\ CHCl_2^{\cdot} + O_2 &\rightarrow ClOH + COCl^{\cdot} \end{aligned} \qquad (4)$$

On voit que la production d'acide chlorhydrique découle de la réaction radiochimique primaire (1) par l'intermédiaire d'un processus complexe (*).

Si l'on veut étudier la réaction primaire seule, il faut éliminer les radicaux libres au fur et à mesure de leur formation pour empêcher leurs réactions ultérieures. Ceci peut se réaliser en ajoutant au solvant irradié un composé accepteur de radicaux libres, capable de réagir rapidement avec ceux-ci en donnant une molécule saturée. Ce composé favorisera la terminaison des chaînes et, si sa concentration est suffisamment élevée, on peut espérer réduire l'ensemble des processus chimiques à la seule réaction :



$$R^{\cdot} + A \rightarrow M \qquad (5)$$

où A est l'accepteur de radicaux libres et M une molécule saturée ; $R^{\cdot}$ étant un radical libre primaire.

Nous avons choisi comme accepteur de radicaux, un radical libre stable, le diphénylpicrylhydrazyle (DPPH).



$$(C_6H_5)_2\,N - \dot{N} - C_6H_2(NO_2)_3$$

(*) Des résultats analogues ont été décrits dans une publication récente ([19]).

Ce composé cristallise à l'état de radical libre comme l'ont montré des mesures de paramagnétisme [20] et reste dissocié en solution dans de nombreux solvants organiques. Il réagit rapidement avec les radicaux libres formés par dissociation thermique en solution et BAWN et MELLISH [2] ont montré que cette réaction était stoechiométrique. Comme par ailleurs les solutions de DPPH ont une coloration violet foncé et que les solutions des produits d'addition DPPH-R sont beaucoup moins colorés, il est facile de suivre la disparition du DPPH par colorimétrie.

Dans une publication antérieure [4], l'un de nous a utilisé cette méthode pour mesurer le nombre de radicaux libres formés au cours de l'irradiation de différents solvants par les rayons γ ; dans le présent travail, nous avons étudié plus en détail l'influence de différents facteurs (concentration du DPPH, intensité et énergie du rayonnement) sur la radiolyse des solutions chloroformiques.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1. Préparation et purification des produits.

Le DPPH a été préparé par la méthode de GOLDSCHMIDT et RENN [11] et purifié par recristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther (*).

Le chloroforme pur commercial était distillé sur une colonne remplie de billes de verre, haute de 1 mètre ; il était ensuite séché sur gel de silice.

Des solutions concentrées de DPPH étaient préparées en dissolvant un poids connu d'hydrazyle dans un volume déterminé de chloroforme purifié. Ces solutions réserves étaient ensuite diluées pour l'emploi. Toutes les irradiations ont été faites en présence d'air.

2. Dosage colorimétrique des solutions de DPPH.

Trois appareils ont été utilisés pour mesurer la densité optique des solutions :

a) un colorimètre, construit au laboratoire de chimie physique, utilisant comme source lumineuse une lampe à vapeur de mercure « Philora » munie d'un filtre vert qui ne laissait passer pratiquement que la raie verte du spectre de mercure. Une cellule R.C.A. 935, sensible dans le vert, était reliée à un microampèremètre dont les indications ont été étalonnées en concentrations avec des solutions connues de DPPH. En utilisant des cuves d'absorption de 2,5 mm d'épaisseur, on pouvait mesurer des concentrations de DPPH comprises entre 2 et 100.10^{-5} moles/l ;

b) au Hammersmith Hospital, nous avons utilisé un photocolorimètre Hilger « Spekker » muni de filtres verts permettant de mesurer, avec des cuves d'absorption de 2,5 mm., des concentrations de DPPH de 2 à 30.10^{-5} moles/l ;

c) enfin, un spectrophotomètre UNICAM a été utilisé dans le rouge à 8.000 et 8.500 Å, ce qui permettait de mesurer des solutions de concentrations allant jusqu'à 500.10^{-5} moles/l.

3. Description des cellules d'irradiation.

Deux types de cellules ont été utilisés pour les irradiations :

a) Les cellules de premier type ont été employées pour les expériences faites avec une source de 275 mg de radium. Ces cellules étaient constituées par des ampoules en verre pyrex de diamètre 22/24 mm surmontées d'un entonnoir de même diamètre (fig. 1). Les ampoules étaient fermées avec un bouchon de liège. Le volume utile était de 11 cm³ environ. Les ampoules étaient placées sur un support formé par deux plaques en aluminium superposées, réunies entre elles par quatre tiges filetées. La plaque supérieure était percée de trous de 24 mm de diamètre, la plaque inférieure de trous de 20 mm. Ces trous étaient distribués sur des cercles concentriques autour de la source dont le centre se trouvait au niveau des ampoules.

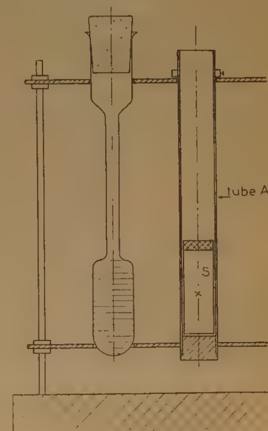


Fig. 1.

Pour les dosages colorimétriques, une portion de la solution était versée dans une cuve du colorimètre. Après la mesure, le liquide était reversé dans l'ampoule.

b) Un deuxième type de cellule a été utilisé dans les expériences faites avec les autres types de rayonnements. Ces cellules étaient des cuves cylindriques à fond optiquement plan, en verre soudé. Elles étaient placées à l'intérieur de boîtes en aluminium dont le

(*) Par la suite, la synthèse du DPPH a été faite à notre demande au Laboratoire de chimie organique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris que nous tenons à remercier ici.

couvercle était formé par une feuille d'aluminium d'une épaisseur de 9/1.000e de mm ou de cuivre de 6/1.000e. Le diamètre des cellules était de 35,5 mm, de sorte que 1 cm^3 de liquide y formait une couche de 1 mm d'épaisseur. Les volumes de liquide irradiés variaient de 1 à 5 cm^3. Après irradiation, le liquide était pipetté dans une fiole jeaugée de volume approprié (2,3, 5 ou 10 cm^3) pour donner après ajustage avec du solvant, des solutions de concentration facilement mesurable.

4. Sources de rayonnement.

Différents types de rayonnement ont été utilisés.

a) *Rayons* γ.

Le plus grand nombre des expériences a été fait au laboratoire de chimie physique avec une source de radium de 275 millicuries. Quelques expériences ont également été faites au Hammersmith Hospital à Londres avec une source de radium pour curiethérapie de 10 curies.

b) *Rayons X de* 1,2 *MeV*.

Ces rayons X étaient produits par un faisceau d'électrons, accélérés par un générateur Van de Graff (au Hammersmith Hospital), tombant sur une cible en plomb de 2 mm d'épaisseur.

c) *Rayons X de* 190 *kV*.

Ces rayons X étaient fournis par un tube Phillips « Metallix » (au Hammersmith Hospital) à anticathode de tungstène, fonctionnant sous 190 kV et 4 mA. Le rayonnement était filtré par 0,6 mm de cuivre + 1 mm d'aluminium.

d) *Rayons X de* 37 *kV*.

Un tube Holweck à anticathode de molybdène nous a été aimablement prêté par M. Latarget à l'Institut du Radium (Laboratoire Pasteur) (*). Ce tube fonctionnait à 10 mA sous 37 kV ; le rayonnement était filtré par 2,5 mm d'aluminium.

5. Dosimétrie.

L'intensité des rayons X durs et des rayons γ était mesurée avec de petites chambres d'ionisation. Le corps extérieur de ces chambres (voir fig. 2) et l'électrode centrale étaient moulés en bakélite à laquelle on avait incorporé comme charges du graphite, pour rendre la matière conductrice et une petite quantité de pentoxyde de vanadium, de manière à donner à l'ensemble un nombre atomique voisin de celui de l'air. L'électrode centrale, isolée des parois extérieures par de l'ambre, était portée à un potentiel pouvant aller jusqu'à 430 volts. Après irradiation, la charge résiduelle de l'électrode était mesurée avec un électromètre à lampes du même type que l'appareil décrit par Farmer ([10]) (*).

(*) Nous tenons à remercier M. Morel pour l'aide qu'il nous a apportée au cours de cette série d'irradiations.

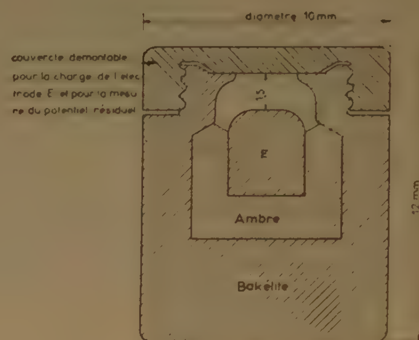


Fig. 2.

La sensibilité caractéristique de chaque chambre d'ionisation, mesurée par la chute de potentiel par unité de dose, a été déterminée pour différentes longueurs d'onde, par comparaison avec une chambre d'ionisation étalon à air libre au National Physical Laboratory de Teddington. Cette sensibilité était en moyenne de 6,5 volts par rœntgen, ce qui permettait de mesurer des doses totales allant jusqu'à 60 rœntgens environ.

Avec ces chambres, l'écart moyen entre plusieurs mesures successives est généralement inférieur à 1 %. Pour les rayons γ et les rayons X durs (200 kV), la mesure donne pratiquement le même résultat quelle que soit la direction dans laquelle la chambre est irradiée. Par contre, pour les rayons X mous (50 kV), l'absorption par les parois crée une anisotropie qui rend difficile l'utilisation de ces chambres sous la forme décrite ici.

Des irradiations de solutions aqueuses de SO_4Fe en présence de SO_4H_2 0,8 N [réactif de Miller ([17])] ont été faites parallèlement et le rendement chimique trouvé pour l'oxydation des ions Fe^{++} permettait de recouper les mesures d'ionisation. Le dosage des ions Fe^{+++} formés était effectué par photocolorimétrie à 304 mμ ([15]).

6. Température.

Aucun contrôle de la température n'a été effectuée Toutes les expériences ont été faites à la températurt du laboratoire, celle-ci était comprise entre 10 e. 20° environ.

(*) L'instrument utilisé a été construit en collaboration avec M. J. Crawley que nous tenons à remercier ici.

RÉSULTATS

I. Radiolyse du chloroforme par les rayons γ du radium.

1° Influence de la dose.

La figure 3 représente la variation de la concentration des solutions (mesurées dans le vert) en fonction du temps d'irradiation et pour différentes

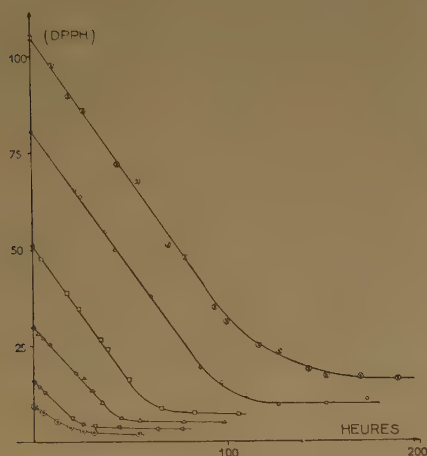


Fig. 3. — Variation de la concentration du DPPH en fonction de la dose de rayonnement.

concentrations initiales de DPPH. On voit que la concentration de DPPH décroît linéairement jusqu'à consommation presque complète du DPPH. La courbe s'infléchit ensuite et on observe un palier qui correspond à la densité optique des composés d'addition DPPH-R. La solution est alors rouge-orange. Dans ce qui suit, nous avons toujours admis que le DPPH était entièrement consommé lorsque la densité optique de la solution atteignait la valeur correspondant au palier. Pour avoir la vitesse réelle de la disparition du DPPH, il faut corriger la pente des droites de la figure 3 en tenant compte de la coloration résiduelle de la solution. Cette correction est de 15 % si les mesures d'absorption sont faites dans le vert.

Si l'on effectue les mesures dans le rouge, l'absorption de la solution finale est très faible et l'écart entre les pentes des droites et la vitesse réelle de la réaction est seulement de l'ordre de 5 % [une observation semblable a été faite par Bawn et Mellish (2)].

La plupart de nos mesures ont été faites dans le vert, nous donnerons ci-dessous les résultats corrigés en tenant compte de la coloration des composés DPPH-R.

Remarque. — Si l'on poursuit l'irradiation plus loin, on observe après le palier une légère augmentation de la densité optique de la solution (mesurée dans le vert) et la solution devient rouge foncé. Pour des doses encore plus élevées, la coloration diminue à nouveau (fig. 4).

Un phénomène semblable, mais plus marqué, a été observé en irradiant des solutions de DPPH dans le bromure d'éthyle.

Ces variations de coloration sont probablement dûes à une réaction des radicaux R, ou de leurs produits de recombinaison, avec les composés DPPH-R. En effet, nous avons trouvé un phénomène analogue en faisant réagir progressivement du chlore sur le DPPH en solution dans le tétrachlorure de carbone : la solution se décolore d'abord rapidement avec formation d'un composé jaune ; pour des quantités plus grandes de Cl_2, la densité optique de la solution augmente et il se forme un composé rouge.

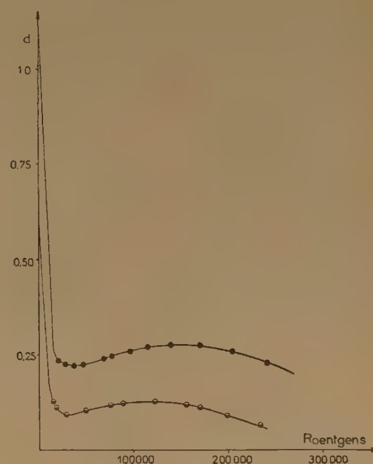


Fig. 4. — Variation de la densité optique (mesurée dans le vert) des solutions chloroformiques de DPPH, pour les fortes doses de rayonnement.

2° Influence de la concentration du DPPH.

Nous avons représenté sur la figure 5 la vitesse de disparition du DPPH en fonction de la concentration initiale, pour différentes intensités du rayonnement. Ces expériences ont été faites avec la source de 275 millicuries de radium, les ampoules étant placées à différentes distances de la source.

On voit sur ces courbes que pour les solutions très diluées, la vitesse de la réaction croît à peu près

linéairement avec la concentration. Pour les concentrations moyennes, la vitesse croît plus lentement ; enfin, pour des concentrations supérieures à une valeur critique, la vitesse est indépendante de la concentration. La valeur de cette concentration critique augmente avec l'intensité du rayonnement.

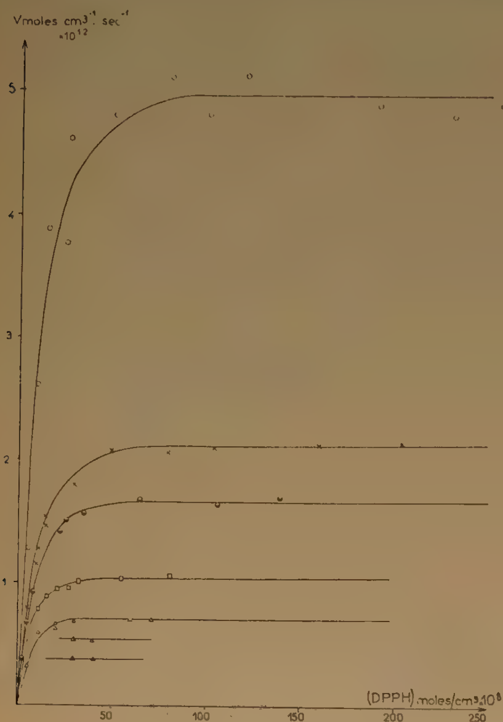


Fig. 5. — Variation de la vitesse de consommation du DPPH en moles/cm³.sec. × 10^{12} en fonction de la concentration initiale de la solution.

O O O 4,05 r./minute.
× × × 1,72 r./minute.
◒ ◒ ◒ 1,34 r./minute.
□ □ □ 0,86 r./minute.
△ △ △ 0,58 r./minute.
◭ ◭ ◭ 0,41 r./minute.
▲ ▲ ▲ 0,29 r./minute.

Interprétation. Schéma cinétique.

Pour interpréter ces résultats, nous avons supposé qu'aux faibles concentrations de DPPH, les radicaux libres formés réagissaient à la fois d'après les réactions de type (2) et (3) et d'après la réaction (5) :



$$R^{\cdot} + DPPH \rightarrow DPPH - R \qquad (5)$$

Quand la concentration du DPPH augmente, la réaction (5) est favorisée aux dépens des réactions (2) et (3) et, pour des concentrations supérieures à la concentration critique, seule la réaction (5) subsiste.

Une première vérification de cette hypothèse peut être faite en remarquant que si les réactions (2) et (3) ont lieu, il se forme à côté des composés de type DPPH-R de l'acide chlorhydrique qui peut encore réagir avec le DPPH. Or, nous avons bien observé un post-effet très important avec des solutions diluées de DPPH, la solution continuant à se décolorer après arrêt de l'irradiation (fig. 6). Pour des concentrations supérieures à la concentration critique, le post-effet devient beaucoup moins important.

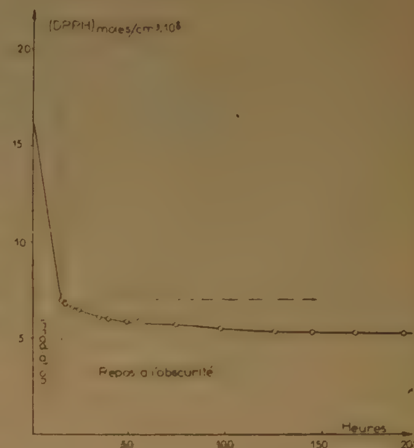


Fig. 6. — Consommation du DPPH après arrêt de l'irradiation (post-effet) dans une solution de concentration initiale 16.10⁻⁵ moles/l¹ irradiée pendant 15 heures à 1,72 r./min.

Ces considérations nous ont conduits à établir le schéma cinétique suivant (*).

Formation de radicaux libres dans le solvant :



$$S \rightsquigarrow R^{\cdot} \qquad \Phi\, I$$

Φ étant le « rendement quantique » en radicaux libres et I l'intensité du rayonnement (**).

Recombinaison des radicaux R· :



$$2\,R^{\cdot} \rightarrow X \qquad k_1(R^{\cdot})^2$$

Réaction avec le DPPH :



$$R^{\cdot} + DPPH \rightarrow DPPH - R \qquad k_2(R^{\cdot})(DPPH)$$

k_1 et k_2 étant les valeurs moyennes des constantes de vitesse correspondantes aux différents radicaux R·.

A l'état stationnaire, on a :

$$\Phi\, I = k_1\,(R^{\cdot})^2 + k_2(R^{\cdot})(DPPH)$$

et :

$$V = -\frac{(DPPH)}{dt} = k_2(R^{\cdot})\,(DPPH)$$

(*) Un schéma analogue a déjà été proposé par Dainton et Miller (8) pour expliquer l'effet de dilution que l'on observe dans les solutions aqueuses.

(**) Si l'on prend pour I la dose qui correspond à une absorption de 100 eV dans la solution, Φ est égal à G_R (ce symbole représente par définition le nombre de radicaux libres formés par 100 eV absorbés).

on trouve :

$$V = \frac{k_2^2}{2\ k_1} (\mathrm{DPPH})^2 \left[\left(1 + \frac{4\ \Phi\ \mathrm{I} k_1}{\mathrm{K}_2^2 (\mathrm{DPPH})^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \quad (6)$$

Pour les solutions très concentrées :

$$\left(1 + \frac{4\ \Phi\ \mathrm{I} k_1}{k_2^2 (\mathrm{DPPH})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{2\ \Phi\ \mathrm{I} k_1}{k_2^2 (\mathrm{DPPH})^2} \quad (7)$$

et l'équation (6) devient :

$$V = \Phi\ \mathrm{I} \quad (8)$$

On voit que la vitesse de la réaction ne dépend plus de la concentration de DPPH et qu'elle est égale à la vitesse de formation des radicaux libres.

Pour les solutions très diluées, on peut également simplifier l'équation (6) :

$$V = k\ k_2/k_1^{\frac{1}{2}} (\Phi\ \mathrm{I})^{\frac{1}{2}} (\mathrm{DPPH}) \quad (9)$$

On voit que la vitesse est proportionnelle à la concentration de DPPH.

Nous avons appelé « concentration critique » la valeur minimum de (DPPH) pour laquelle l'approximation (7) est justifiée. Si le deuxième terme du premier membre est égal à 0,10, l'erreur commise en faisant cette approximation est inférieure à 0,5 %.

On a alors :

$$(\mathrm{DPPH})_{\mathrm{crit.}} = 2 \frac{k_1^{\frac{1}{2}}}{k_2} \sqrt{10\ \Phi\ \mathrm{I}} \quad (10)$$

Toutes ces relations ne comportent qu'une seule constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$. Cette constante peut être calculée, d'après l'équation (6) pour chaque point expérimental, d'après l'équation (9) si l'on a déterminé la tangente à l'origine de la courbe vitesse/concentration ou enfin d'après (10) si l'on connaît la concentration critique.

Remarque. — Le calcul précédent suppose que les radicaux libres R$^{\cdot}$ sont distribués d'une manière uniforme dans tout le volume irradié. Si la distribution des radicaux varie d'un point à l'autre de la solution, leur concentration locale sera par endroits plus grande que la concentration moyenne (R$^{\cdot}$), ce qui favorisera la réaction de recombinaison et il faudra une concentration de DPPH plus élevée pour capter tous les radicaux. Etant donné que la concentration critique varie comme l'inverse de $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ (équ. 10), on peut en déduire que la constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ sera d'autant plus grande que la distribution des radicaux libres dans la solution est plus homogène.

Comme nous le verrons plus loin, la valeur trouvée pour la constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ peut donner des renseignements intéressants sur la distribution locale des radicaux libres formés par le rayonnement.

Les courbes de la figure 5 ont été calculées d'après l'équation (6). On voit que ces courbes rendent bien compte des résultats expérimentaux.

Dans le tableau I, nous avons porté les valeurs expérimentales des constantes $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ et des concentrations critiques correspondantes aux différentes courbes.

TABLEAU I

$V = \Phi\ \mathrm{I}$ en moles/l.sec. $\times 10^9$	$k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ en $\mathrm{moles}^{\frac{1}{2}}.\mathrm{l}^{-\frac{1}{2}}.\mathrm{sec}^{-\frac{1}{2}}$	$(\mathrm{DPPH})_{\mathrm{crit}}$ en moles/l.10^5
4,95	0,51	87
2,1	0,42	69
1,66	0,43	60
1,04	0,44	45,5
0,703	0,46	37

La signification de ces résultats sera discutée plus loin.

3° Influence de l'intensité du rayonnement.

Deux dispositifs d'irradiation ont été utilisés avec la source de 275 millicuries de radium. Dans un premier dispositif, dix ampoules étaient réparties sur un seul cercle de 4,5 cm de rayon autour de la source. Dans un deuxième dispositif, le support comportait six couronnes concentriques de cinq tubes chacune ; les rayons moyens des couronnes étaient respectivement : 2,65-4,5-6,0-7,5-9,0 et 11,0 cm.

En raison de la proximité de la source aux ampoules et du diamètre relativement important de ces dernières, l'intensité locale du rayonnement variait dans de larges limites d'un point à l'autre des ampoules. Pour déterminer l'intensité moyenne dans chaque ampoule, nous avons utilisé trois méthodes différentes. Nous allons décrire successivement ces trois méthodes dans le cas du premier dispositif d'irradiation.

a) *Calcul théorique de l'intensité moyenne* (*).

Pour calculer l'intensité moyenne, nous avons admis que la source était ponctuelle et nous nous sommes basés sur le fait qu'à 1 cm d'une source de 1 mg de radium, l'intensité est de 8,4 rœntgens/h. [12].

(*) Ce calcul théorique a été effectué avec l'aide de M. GROSMANGIN que nous tenons à remercier ici.

L'ampoule peut être assimilée à un cylindre de rayon R, dont l'axe se trouve à une distance D de la source S. Soit un point M à l'intérieur du cylindre

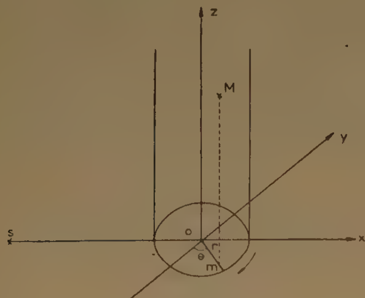


Fig. 7.

et m sa projection sur le plan xoy (fig. 7). L'intensité dans l'élément de volume $dV = rdrd\theta dz$ autour de M est :

$$I_M = \frac{I_0}{D^2 + z^2 + r^2 + 2\, rD\cos\theta}$$

I_0 étant l'intensité à 1 cm de la source.

En intégrant cette expression pour une section plane du cylindre située à la cote z, on a :

$$\bar{I}_{(s)} = \frac{I_0}{R^2} \operatorname{Log} \frac{R^2 + z^2 - D^2 + \sqrt{(R^2 + z^2 + D^2) - 4R^2D^2}}{2\, z^2}$$

Cette équation permet de calculer point par point la valeur de $\bar{I}_{(s)}$ en fonction de z. La répartition des valeurs de $\bar{I}_{(s)}$ en fonction de z est représentée sur la figure 8 (courbe C en pointillé). La position du centre de la source S par rapport aux ampoules a été déterminée par des mesures avec de petites chambres d'ionisation (voir plus loin). On peut alors intégrer graphiquement la courbe C, ce qui donne pour l'intensité moyenne dans tout le volume de l'ampoule :

$$\bar{I}_{(v)} = I_0 \times 0{,}0404$$

$$\bar{I}_{(v)} = 1{,}55 \text{ r./min.}$$

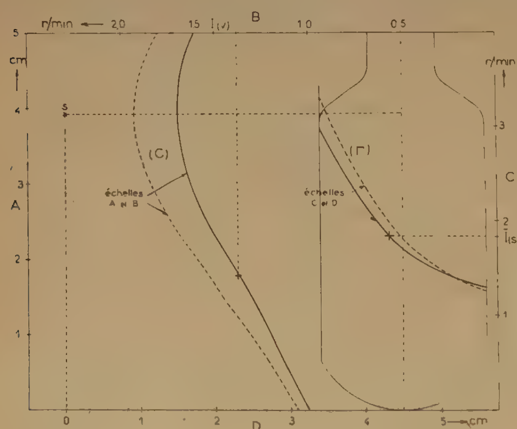


Fig. 8. — Distribution des intensités du rayonnement à l'intérieur d'une cellule d'irradiation située à 4,5 cm de la source S. Répartition dans un plan horizontal situé à la cote $z = 2{,}7$ cm (courbes Γ) et répartition le long de l'axe de l'ampoule (courbes C).
——— courbes mesurées.
- - - - - - courbes calculées.

b) *Mesure physique de la distribution des intensités.*

L'intensité locale en différents points de l'ampoule a pu être mesurée à l'aide des petites chambres d'ionisation en bakélite.

Deux dispositifs de mesure ont été employés : dans le premier dispositif, les chambres étaient placées horizontalement dans des trous ménagés à l'intérieur d'un cylindre en plexiglas qui remplissait exactement l'ampoule (fig. 9A). De cette manière, on pouvait mesurer les intensités en différents points d'une section plane de l'ampoule.

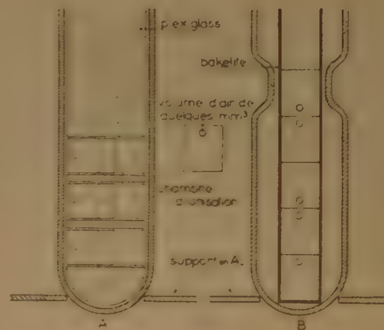


Fig. 9.

Un deuxième dispositif était constitué par un tube en bakélite à parois minces, centré sur l'axe de l'ampoule. En plaçant les chambres d'ionisation verticalement dans ce tube, on pouvait mesurer la distribution axiale des intensités (fig. 9 B).

L'intégration graphique descourbes de la répartition des intensités dans les sections planes (courbes (Γ), fig. 8) a montré que l'intensité moyenne $\bar{I}_{(s)}$ est sensiblement égale à l'intensité au centre des sections planes. En comparant la forme des courbes expérimentales (en trait plein) aux courbes calculées (en pointillé), on voit que la distribution des intensités suit la même loi mais que les intensités mesurées sont toujours inférieures de 10 à 15 % aux intensités calculées. Cet écart est certainement dû à l'absorption et à la diffusion du rayonnement par les parois des ampoules et au fait que la source n'est pas ponctuelle (*).

(*) Un meilleur accord peut être obtenu en admettant pour le calcul que la source est répartie le long de l'axe.

L'intégration graphique des courbes de distribution expérimentales (C) a donné pour l'intensité moyenne :

$$\bar{I}_{(v)} = 1,34 \text{ r./min.}$$

Des mesures semblables ont été faites pour les six couronnes du deuxième dispositif d'irradiation. Les courbes (C) mesurées sont représentées sur la figure 10.

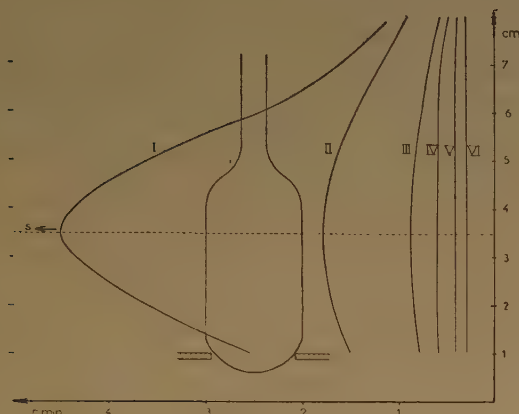


Fig. 10. — Distribution des intensités du rayonnement le long de l'axe des cellules d'irradiation pour différentes distances de la source S.

I distance 2,65 cm.
II distance 4,5 cm.
III distance 6,0 cm.
IV distance 7,5 cm.
V distance 9,0 cm.
VI distance 11,0 cm.

La source avait été abaissée pour rapprocher le maximum des courbes du centre des ampoules ce qui donnait une meilleure utilisation de l'intensité du rayonnement. Les intensités moyennes ainsi obtenues étaient respectivement de 4,05-1,72-0,86-0,58-0,41 et 0,29 rœntgens/min.

On voit ainsi que pour la deuxième couronne, qui se trouvait à la même distance de la source que dans l'ancien dispositif, l'intensité moyenne est passée de 1,34 à 1,72 *r*/min.

Pour éviter de changer les conditions d'absorption et de diffusion par les ampoules voisines, on prenait soin de toujours remplir toutes les places avec des ampoules pleines. Toutes les mesures d'ionisation ont été faites dans ces conditions.

c) *Mesure chimique de l'intensité moyenne.*

Nous avons utilisé la méthode de dosimétrie au sulfate ferreux proposée par Miller [17]. Dans le tableau II, nous avons groupé les résultats des mesures d'ionisation et des dosages au sulfate ferreux.

Tableau II

Distance de l'axe des ampoules à la source en cm.	Intensité moyen. mesurée par ionisation en r./min.	Moles de SO_4Fe oxydées par minute $\times 10^{10}$	G_{Fe}^{+++}
2,65	4,05	8,3	21,4
4,5	1,72	3,4	20,6
4,5 (*)	1,34	2,66	20,6
6,0	0,86	1,75	21,0
7,5	0,58	1,20	21,5
9,0	0,41	0,85	21,7
11,0	0,29	0,58	20,6

(*) Ancien dispositif d'irradiation.

Les valeurs de G_{Fe}^{+++} (nombre d'ions Fe^{+++} formés par 100 eV absorbés dans la solution) sont en bon accord avec les résultats de Miller [17, 18] ($G_{Fe}^{+++} = 20,3$) et de Hardwick [15, 16] ($G_{Fe}^{+++} = 20,4$), l'écart maximum est de 7 %. Il existe cependant un léger écart systématique ; la valeur moyenne trouvée pour G_{Fe}^{+++} est 21.

Les résultats de nos expériences avec les solutions de DPPH sont représentés sur la figure 11.

Nous avons porté la vitesse de disparition du DPPH pour des concentrations supérieures à la concentration critique en fonction de l'intensité du rayonnement. On voit que cette vitesse est proportionnelle à l'intensité, ce qui est en bon accord avec la relation (8).

Pour étendre nos résultats à un domaine d'intensités plus grand, nous avons effectué quelques expé-

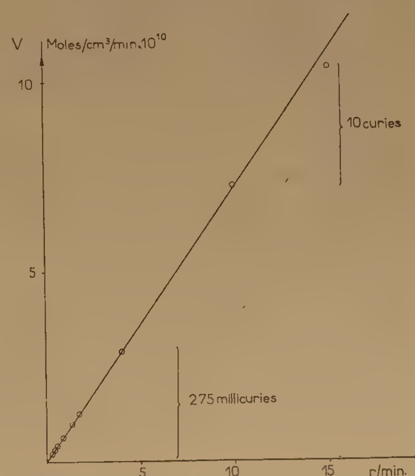


Fig. 11. — Vitesse de consommation du DPPH pour des concentrations supérieures à la concentration critique en fonction de l'intensité des rayons γ (en rœntgens par minute).

riences au Hammersmith Hospital avec une source de 10 curies de radium. Les solutions de DPPH étaient versées dans des cellules d'irradiation du deuxième type (décrites ci-dessus). Ces cellules étaient placées à 9,3 cm et à 11,6 cm en dessous de la source.

Les intensités étaient mesurées en plaçant plusieurs petites chambres d'ionisation à l'intérieur des cellules. L'intensité était sensiblement uniforme dans tout le volume de la solution (épaisseur 3 mm). Cette intensité était respectivement de 15,0 et 10,0 r./min. pour les deux positions des cellules.

L'ensemble des résultats obtenus avec les rayons γ du radium est résumé dans le tableau III.

TABLEAU III

I en r./min.	V en moles/cm³ min. × 10¹⁰	V/I en moles/cm³ × r. × 10¹⁰	
0,29	0,23 (*)	0,79	Source de 275 millicuries
0,41	0,325 (*)	0,79	
0,58	0,421	0,72	
0,86	0,623	0,72	
1,34	0,995	0,74	
1,72	1,26	0,73	
4,05	2,98 (*)	0,73	
10,0	7,24	0,72	Source de 10 curies
15,0	10,35	0,69	
	Meilleure valeur : 0,73		

(*) Expériences de M. BOUBY.

A partir de ces résultats, on peut calculer la valeur de G_R pour le chloroforme (nombre de radicaux libres formés par 100 eV absorbés) :

$$G_R = \frac{0,73.10^{-10} \times 100 \times 6,02.10^{23}}{58,12 \times 10^{12} \times 1,5} = 50 \ (*)$$

II. **Effet de la longueur d'onde du rayonnement sur la radiolyse du chloroforme.**

Pour étendre nos résultats à des rayonnements d'énergie différente, nous avons effectué des expériences avec des rayons X de 1,2 MeV, 190 KeV et 37 KeV.

1° RAYONS X DE 1,2 MeV.

La longueur d'onde de ces rayons X était voisine de celle des rayons γ du radium. Des cellules d'irradiation cylindriques de 2e type étaient disposées à différentes hauteurs sur un support formé par un tube en bakélite muni de plateformes à différents niveaux [une description détaillée de ce dispositif a déjà été donnée précédemment ([9])]. Les mesures d'intensité étaient faites en plaçant les petites chambres d'ionisation déjà décrites dans les cellules d'irradiation.

De plus, une chambre d'ionisation intégratrice donnait pour chaque expérience la dose totale reçue.

Des mesures parallèles ont été faites avec des solutions de sulfate ferreux. Ces mesures ont conduit à $G_{Fe^{+++}} = 20,8$ pour des intensités comprises entre 100 et 10.000 r./minute.

Les résultats des mesures avec le DPPH sont représentés sur la figure 12.

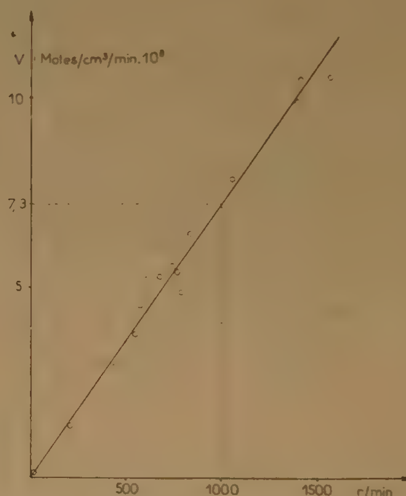


Fig. 12. — Rayons X de 1,2 MeV. Vitesse de consommation du DPPH pour des concentrations supérieures à la concentration critique en fonction de l'intensité du rayonnement.

On voit que les rayons X de 1,2 MeV produisent le même effet chimique que les rayons γ, tous les points se placent autour de la droite correspondant à $0,73\text{-}10^{-10}$ moles DPPH/cm³ × rœntgen. La plupart des expériences étaient faites avec des concentrations élevées (300 à 500.10^{-5} moles DPPH/-l.). Les intensités variaient de 150 à 1.500 r./minute.

La dispersion des points expérimentaux est dûe à l'imprécision des dosages colorimétriques, les solutions devant être diluées dix à vingt fois pour pouvoir être mesurées avec le colorimètre HILGER-SPEKKER. D'autre part, chaque point a été obtenu avec une seule solution de DPPH.

(*) Dans ce calcul, nous avons admis que 1 rœntgen libérait dans 1 cm³ d'un liquide de densité 1 une énergie de 93 ergs (ou $58,12 \times 10^{12}$ eV) et que cette énergie était proportionnelle à la densité du liquide mais indépendante du nombre atomique moyen. Cette approximation est justifiée pour les rayons γ.

Quelques expériences ont été faites avec des solutions plus diluées à 750 r./minute. La concentration critique pour cette intensité était de l'ordre de 270.10^{-5} moles DPPH/l ; d'où l'on déduit pour la constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ la valeur 2,22 moles$^{\frac{1}{2}}$.l$^{-\frac{1}{2}}$.sec$^{-\frac{1}{2}}$.

2° Rayons X de 190 KV.

Le faisceau de rayons X de 190 kV était filtré par 0,6 mm de Cu plus 1 mm de Al. La longueur d'onde moyenne était d'environ 0,12 Å. Les solutions de DPPH irradiées ayant une épaisseur de 4 mm, il fallait tenir compte de la diminution de l'intensité dûe à l'absorption dans le chloroforme qui n'est pas négligeable pour les rayons X de cette longueur d'onde.

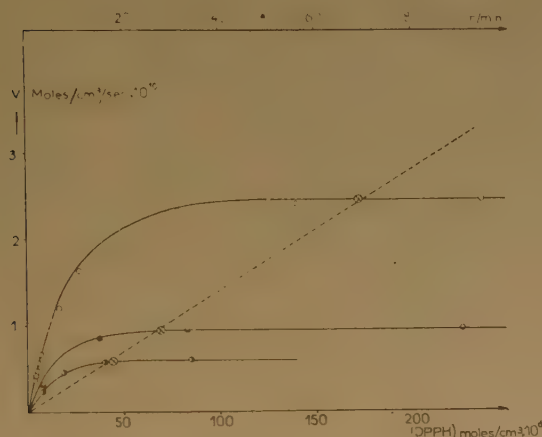


Fig. 13. — Rayons X de 190 kV. Vitesse de consommation du DPPH en fonction de la concentration initiale de solution.
O O O 69 r./minute.
◒ ◒ ◒ 27,5 r./minute.
◑ ◑ ◑ 17,3 r./minute.
Courbe en pointillé.... ⊗ ....
Vitesse de consommation du DPPH pour des concentrations supérieures à la concentration critique en fonction de l'intensité du rayonnement en rœntgens par minute.

Pour cela, des mesures d'ionisation comparatives ont été faites en plaçant au-dessus des chambres d'ionisation une cellule contenant des quantités croissantes de chloroforme. De ces mesures on pouvait déduire que l'intensité tombait de 73 r./min. à la surface de la solution à 65 r./min. à la base de la couche liquide.

Des expériences ont été faites à trois distances différentes de l'anticathode 27,0-42,6 et 54 cm. Les intensités moyennes étaient respectivement de 69-27,5 et 17,3 r./min.

Les résultats sont représentés sur la figure 13 où nous avons tracé les courbes vitesse/concentration de DPPH calculées à l'aide de l'équation (6).

La constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ déterminée à partir des points expérimentaux et de la pente de la tangente à l'origine a pour valeur 2,26 moles$^{\frac{1}{2}}$.l$^{-\frac{1}{2}}$.sec$^{-\frac{1}{2}}$. Les concentrations critiques pour les trois intensités sont respectivement de 142, 89 et 70 $\times$ 10^{-5} moles/l. On voit que les points expérimentaux se placent bien sur les courbes théoriques.

Sur la même figure, nous avons porté les vitesses limites, pour des concentrations supérieures à la concentration critique, en fonction de l'intensité du rayonnement. On voit que ces vitesses sont proportionnelles à l'intensité (droite en pointillé). La consommation moyenne par cm³ et par rœntgen est de $2,18.10^{-10}$ moles de DPPH.

3° Rayons X de 37 KV.

Le faisceau de rayons X émis par une anticathode de molybdène était filtré par 2,5 mm de Al. La longueur d'onde efficace était de l'ordre de 0,71 Å. Les cellules d'irradiation cylindriques étaient placées à 14,5 cm en dessous de l'anticathode. L'épaisseur de la couche liquide était de 3 mm. L'intensité du rayonnement incident était mesurée avec une chambre d'ionisation à air libre de type Taylor. Cette intensité était de 50 r./min. Des mesures parallèles, faites

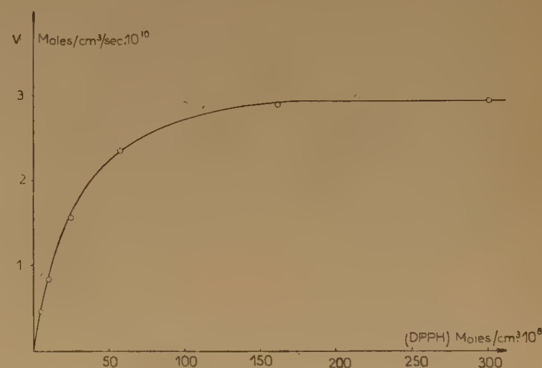


Fig. 14. — Rayons X de 37 kV. Vitesse de consommation du DPPH en fonction de la concentration initiale de la solution pour une intensité moyenne de 11 r./minute environ.

avec des solutions aqueuses de sulfate ferreux, ont montré qu'il se formait $8{,}6.10^{-9}$ moles de Fe^{+++} par minute. En tenant compte de l'absorption des rayons X dans l'eau, on peut en déduire que $G_{Fe^{+++}} = 21{,}2$ (*).

L'intensité moyenne dans la solution de chloroforme était difficile à déterminer en raison de la très forte absorption des rayonnements mous par ce solvant.

On peut calculer une valeur approchée de l'intensité moyenne en admettant le rayonnement monochromatique de longueur d'onde 0,71 Å. Le coefficient d'absorption de ce rayonnement dans le chloroforme est de 15,5. On peut voir alors qu'une épaisseur de 3 mm de chloroforme réduit l'intensité du rayonnement à 1/100 de sa valeur initiale.

L'intensité incidente était de 50 r./min. à la surface de la solution. L'intensité moyenne pour l'ensemble de la solution était de l'ordre de 11 r./min.

Les résultats sont représentés sur la figure 14. La courbe a été calculée avec $k_2/k_1^{\frac{1}{2}} = 1{,}83$ moles$^{\frac{1}{2}}$ l$^{-\frac{1}{2}}$ sec$^{-\frac{1}{2}}$. Le rendement chimique de la réaction est très élevé : $15{,}5\ 10^{-10}$ moles/cm^3 × rœntgen.

La concentration critique est de 188.10^{-5} moles/l.

Interprétation.

On voit que l'effet chimique rapporté à un rœntgen de rayonnement incident, croît rapidement avec la longueur d'onde. Ceci tient au fait que l'effet chimique dépend non pas de la dose incidente, mais de l'énergie dissipée dans le milieu étudié. Or la fraction de l'énergie incidente dissipée dans le milieu dépend de la nature du mécanisme d'absorption.

En effet, si l'absorption se produit par effet photoélectrique, toute l'énergie du photon incident est transmise à un électron qui la cède ensuite au milieu irradié ; par contre, dans le cas de l'effet COMPTON, une partie seulement de l'énergie du photon incident est dissipée dans le milieu. (Ceci n'est évidemment plus vrai si le rayonnement est entièrement absorbé dans la solution irradiée.)

Dans le cas des rayons γ, la contribution de l'effet photoélectrique est négligeable. Par contre, pour les rayons X plus mous, l'effet photoélectrique devient important et sa contribution est plus grande dans un milieu à nombre atomique élevé comme le chloroforme (A = 17) que dans l'air ou l'eau milieux qui ont servi à mesurer l'intensité des rayonnements.

(*) Ce résultat semble indiquer que la méthode de dosage au sulfate ferreux reste valable pour les rayons X mous (voir à ce sujet HARDWICK [16]).

On peut évaluer la contribution de l'effet photoélectrique dans le cas des rayons X de 190 kV en se reportant à des mesures d'ionisation antérieures faites simultanément dans le soufre (A = 16) et dans du tissu [13] avec un rayonnement X analogue au notre (rayons X de 190 kV filtrés par 1,5 mm de Cu). Ces expériences ont montré que pour une même intensité du rayonnement incident, l'ionisation mesurée était 2,7 fois plus grande dans le soufre que dans le tissu.

Dans le cas présent, avec le chloroforme de nombre atomique un peu plus élevé (A = 17) et avec un rayonnement plus mou, l'effet chimique est $\frac{2{,}18}{0{,}73}$, soit trois fois plus grand dans le cas des rayons X que dans le cas des rayons γ pour lesquels la contribution de l'effet photoélectrique est négligeable. La contribution de l'ionisation photoélectrique rend donc entièrement compte de la différence des effets chimiques observés.

On voit donc qu'à énergie absorbée égale, le rendement chimique est sensiblement le même pour les rayons X de 190 kV et pour les rayons γ.

Nous manquons de données suffisantes pour déterminer l'énergie absorbée par le chloroforme dans le cas des rayons X de 37 kV. Si l'on admet qu'ici encore l'accroissement du rendement chimique est dû à l'augmentation de l'ionisation par les photoélectrons, la contribution de ces derniers serait responsable d'une ionisation, par rœntgen incident, environ vingt fois plus importante dans le chloroforme que dans l'air, ramené à la même densité.

III. Signification de la constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$. Vérification expérimentale de la distribution non homogène des radicaux libres.

La constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ mesure pour une concentration donnée des radicaux libres formés, la probabilité de réaction avec le DPPH par rapport à la probabilité de recombinaison des radicaux entre eux. Cette constante ne doit donc dépendre en principe que de la réactivité des radicaux libres ; elle doit avoir une valeur caractéristique pour un solvant donné.

On voit cependant d'après l'équation (10) que $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ est inversement proportionnelle à $(DPPH)_{crit.}$. Cette constante est donc directement liée à la valeur de la concentration de DPPH nécessaire pour capter tous les radicaux formés, donc en définitive à la concentration locale de ces radicaux.

Nous avons déjà montré dans quel sens devait varier la constante pour une distribution non homogène de radicaux libres (p. 473).

Examinons maintenant l'effet d'une distribution non homogène des intensités dans la solution irradiée. Soit I_{min} et I_{max} les valeurs extrêmes du gradient d'intensité. On peut toujours définir une intensité moyenne $\bar{I}_{(v)}$ qui donnerait la même vitesse limite $V = \Phi \bar{I}_{(v)}$ dans des conditions d'irradiation uniformes.

Mais la concentration critique dans un tel système doit correspondre à la concentration locale maximum des radicaux libres c'est-à-dire à la concentration de radicaux produite par I_{max}. Il en résulte qu'à vitesse de réaction égale, la concentration critique doit être d'autant plus grande que la distribution des intensités est plus hétérogène. De même, la valeur de $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ doit décroître lorsqu'il existe une distribution hétérogène des intensités.

Ceci est vérifié par les résultats de nos expériences avec la source de 275 mg de radium. On voit, d'après le tableau I, que la constante croît de 0,42 à 0,46 lorsqu'on s'éloigne de la source, c'est-à-dire quand la distribution des intensités devient plus homogène. Le cas de la couronne la plus proche de la source fait cependant exception : on trouve $k_2/k_1^{\frac{1}{2}} = 0,51$ alors que la constante « devrait » être inférieure à 0,42 en raison d'une distribution plus hétérogène (voir fig. 10). Pour des conditions d'irradiation plus homogènes, la constante est beaucoup plus élevée : nous avons trouvé $k_2/k_1^{\frac{1}{2}} = 2,20$ pour les rayons X de 1,2 MeV et 2,26 pour les rayons X de 190 kV.

On peut obtenir une valeur plus correcte pour $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ en calculant dans chaque cas la vitesse qui correspondrait à l'intensité locale maximum et en portant la valeur ainsi trouvée dans l'équation (10).

Les résultats de ces calculs sont résumés dans le tableau IV.

Tableau IV

N°	Nature du rayonnement	I_{max} r./min.	V_{max} moles/l. sec. 10^8	$(DPPH)_{crit}$ 10^5 observée	$k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$	$(DPPH)_{crit}$ 10^5 calculée avec $k_2/k_1^{\frac{1}{2}} = 2,35$.
1	R. X de 1,2 MeV	750	90,31	270	2,22	264
2	R. X de 190 kV	73	26,6	142	2,30	137
3	R. X de 37 kV	50	55	188	2,50	198
	Rayons : γ dist. minimum de la source					
4	en cm ; 1,55	11,8	1,42	87	0,87	33,6
5	— 3,4	3,2	0,384	69	0,57	16,7
6	— 3,4	3,2	0,384	60	0,65	16,7
7	— 4,9	1,29	0,155	45,5	0,54	10,5
8	— 6,4	0,82	0,098	37	0,54	8,35

On voit que pour les petites vitesses de réaction, la constante $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ a une valeur de l'ordre de 0,60 moles$^{\frac{1}{2}}$l$^{-\frac{1}{2}}$sec$^{-\frac{1}{2}}$. Lorsque la vitesse de réaction augmente, la constante croît et atteint une valeur voisine de 2,35 pour les très grandes vitesses. Elle semble alors ne dépendre que très peu de la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Si nous admettons que la valeur réelle de la constante de $k_2/k_1^{\frac{1}{2}}$ est égale à la valeur moyenne : 2,35 quel que soit le type de rayonnement, nous pouvons calculer dans chaque cas la valeur de la concentration critique d'après l'équ. (10). Les valeurs ainsi obtenues sont reproduites dans la 7e colonne du tableau IV. On voit que l'accord est très bon pour les fortes intensités mais qu'*aux faibles intensités, la concentration de DPPH nécessaire pour capter tous les radicaux est trois à quatre fois plus grande que la valeur déduite du schéma cinétique.*

Le résultat est intermédiaire pour la série d'expériences n° 4 où l'intensité maximum des rayons γ était de 11,8 r./min.

D'après ce que nous avons vu précédemment (voir en particulier la remarque p. 473), cela signifie que pour les faibles intensités la distribution des radicaux libres est moins homogène que pour les intensités élevées.

Ce résultat est conforme à la conception généralement admise sur la localisation des radicaux libres autour des trajectoires d'électrons. On peut admettre qu'à chaque instant les radicaux sont contenus dans un volume cylindrique ayant pour axe la trajectoire et pour rayon le parcours moyen des radicaux. Lorsque l'intensité du rayonnement augmente, la distance moyenne entre les amas de radicaux formés par unité de temps diminue et la distribution globale des radicaux dans tout le volume tend à devenir plus homogène. Pour des intensités supérieures à une certaine valeur, les radicaux provenant de trajectoires différentes sont tellement entremêlés que leur distribution peut être considérée comme uniforme dans tout le volume irradié.

La valeur de l'intensité minimum pour laquelle la distribution devient quasi-homogène dépend, pour un type de rayonnement donné, du parcours moyen des radicaux libres, donc de leurs durées de vie et des vitesses de diffusion.

Dans une publication récente ([5]), Collinson et Dainton ont montré que la cinétique de la polymérisation de l'acrylonitrile en solution aqueuse était très différente selon que la réaction était amorcée par les rayons X ou γ d'une part ou par les rayons U.V. d'autre part. Ces auteurs ont attribué les différences observées à la distribution non homo-

gène des radicaux libres formés par les rayons X et γ. Mais dans le cas envisagé, la réaction était perturbée par la précipitation du polymère au cours de la réaction, ce qui rendait l'interprétation des résultats très difficile [voir à ce sujet la référence ([1])].

Des expériences antérieures sur la polymérisation du styrolène par les rayons γ ([3]) ne nous ont pas permis de détecter l'hétérogénéité de la distribution des radicaux libres pour une intensité très faible des rayons γ (1,13 r./min.). Des expériences récentes (*) ont montré que dans le cas de la polymérisation du styrolène pur, la distribution des radicaux reste homogène pour une intensité de rayons γ de 0,29 r./min.

Mais dans le cas de la réaction de polymérisation, la vie moyenne des radicaux libres est très longue puisqu'elle est égale à la durée de vie des chaînes cinétiques ; le nombre des radicaux libres formés pendant cette durée est très grand et les radicaux ont le temps de diffuser suffisamment loin du lieu de leur formation. Il en résulte que la distribution des radicaux est homogène dans tout le volume irradié.

Dans le cas de l'irradiation des solutions de DPPH, il en est tout autrement.

En effet, d'après le schéma cinétique proposé ci-dessus, nous pouvons calculer la concentration moyenne des radicaux libres $R^{\cdot}$ à l'état stationnaire. Cette concentration est donnée par l'expression :

$$(R^{\cdot}) = \underset{(a)}{\frac{V}{k_2(\text{DPPH})}} = \underset{(b)}{\left(\frac{\Phi\, I - V}{k_1}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad (11)$$

On voit que $(R^{\cdot})$ décroît rapidement lorsque la concentration de DPPH augmente. Pour des valeurs de (DPPH) supérieures à la concentration critique, V tend vers Φ I et $(R^{\cdot})$ devient infiniment petit (11 *b*). Cela signifie que la durée de vie des radicaux doit être très courte. Les radicaux réagissent donc très rapidement avec le DPPH à une petite distance du lieu de leur formation. Nous nous trouvons donc dans des conditions particulièrement favorables pour détecter la localisation des radicaux.

L'intensité minimum à partir de laquelle la distribution des radicaux libres devient quasi homogène peut être évaluée d'après les résultats figurés dans le tableau IV.

Si l'on admet que le phénomène ne dépend que de la vitesse de production des radicaux libres, quelle que soit la longueur d'onde du rayonnement, on peut voir qu'il doit apparaître pour une vitesse de réaction comprise entre 2 et 25.10^{-8} moles/l.sec., ce qui correspond dans le cas des rayons γ à une intensité du rayonnement comprise entre 16 et 200 r./min.

(*) Ces expériences ont été effectuées par M. Wahl.

Il ne faut pas considérer ces résultats comme définitifs ; en effet, l'existence d'un important gradient d'intensité dans nos expériences avec les rayons γ rendait plus difficile l'interprétation des mesures. Nous espérons reprendre prochainement ces expériences avec une source de rayons γ plus intense qui nous permettra d'étudier un domaine d'intensités plus étendu dans des conditions d'irradiation uniformes.

IV. Application à une méthode de dosage chimique des rayonnements ionisants.

La consommation du DPPH dans les solutions irradiées étant une réaction très sensible et facilement mesurable par colorimétrie, elle peut être utilisée pour détecter et doser les rayonnements ionisants.

Nous avons déjà montré ([6]) qu'en utilisant des solvants perdeutérés, il était possible de doser des rayons γ en présence de neutrons lents. Dans ce qui suit, nous allons préciser quelques autres possibilités de cette méthode de dosage.

Le chloroforme qui a été étudié ici, étant l'un des solvants les plus sensibles aux rayons X et γ, est particulièrement indiqué pour mesurer de faibles doses de rayonnements. Nous avons vu que la consommation de DPPH par cm^3 et par rœntgen est de :

$0{,}73.10^{-10}$ moles pour les rayons γ.

$2{,}18.10^{-10}$ moles pour les rayons X de 190 kV.

$15{,}5.10^{-10}$ moles pour les rayons X de 37 kV.

Si les dosages colorimétriques sont effectués dans le vert, où les variations de densité optique sont les plus grandes, la diminution de la densité optique des solutions correspond à une consommation apparente de DPPH de $0{,}63.10^{-10}$ moles/cm^3 × r. pour les rayons γ, $1{,}9.10^{-10}$ moles/cm^3 × r. pour les rayons X de 190 kV et $14{,}1.10^{-10}$ moles/cm^3 × r. pour les rayons de 37 kV. Ces valeurs sont plus petites que les valeurs réelles en raison de la coloration résiduelle de la solution, dûe aux composés DPPH-R.

D'après ces valeurs, on peut estimer la sensibilité de la méthode. Cette sensibilité dépend de l'intensité du rayonnement étudié. En effet, la plus petite dose mesurable est celle qui produit une consommation de DPPH supérieure aux erreurs des mesures. Si l'on admet que la densité optique peut être déterminée à 1 % près, ce qui est le cas pour les colorimètres ordinaires, on voit que la plus petite dose mesurable correspond à la consommation d'une quantité de DPPH égale à 1/100 de la concentration critique.

Prenons par exemple un faisceau de rayons γ de 1 à 2 r./min. On voit d'après le tableau IV que la concentration critique est de l'ordre de 50.10^{-8} moles/cm³ de DPPH. La plus petite dose mesurable sera donc de :

$$\frac{50.10^{-10}}{0,63.10^{-10}} = 80 \text{ r.}$$

Avec une intensité de 2.000 r./min., la concentration critique est de l'ordre de 445.10^{-8} moles/cm³ et la plus petite dose mesurable est de 720 r.

Pour les rayonnements plus mous, la sensibilité est plus grande. Avec une intensité de 17 r./min. de rayons X de 190 kV, la plus petite dose mesurable est de :

$$\frac{70.10^{-10}}{1,9.10^{-0}} = 37 \text{ r.}$$

Dans le cas où l'intensité est constante et où l'on veut mesurer des doses très petites, on peut augmenter considérablement la sensibilité de la méthode en irradiant des solutions très diluées de DPPH, la concentration étant alors inférieure à la concentration critique. Avec des solutions de 2 à 5.10^{-8} moles/cm³, on peut ainsi mesurer des doses totales de 100 r. de rayons γ avec une erreur inférieure à 5 %. Avec ces mêmes solutions, on peut détecter des doses totales de quelques rœntgens. Par contre, la mesure n'est plus indépendante de l'intensité du rayonnement et, si l'on veut connaître la valeur absolue de la dose, il est nécessaire d'étalonner les mesures pour chaque intensité.

Lorsque l'intensité du rayonnement est très grande (supérieure à 3.000 r./min. pour les rayons γ), la concentration critique devient très élevée et l'effet direct du rayonnement sur le DPPH cesse d'être négligeable. On peut alors remplacer le chloroforme par un autre solvant, moins sensible aux rayonnements et nécessitant une concentration de DPPH moins élevée.

En outre, si l'on choisit un solvant composé exclusivement d'atomes H, C, O et N par exemple, l'effet chimique rapporté à un rœntgen incident sera beaucoup moins sensible à la longueur d'onde.

C'est ainsi qu'avec l'acétate de méthyle et pour une intensité de 9.000 r./min. de rayons X de 37 kV, la concentration critique est seulement de 75.10^{-8} moles/cm³, la consommation de DPPH est de $0,086.10^{-10}$ moles/rœntgen. On pourrait donc mesurer avec ce solvant des intensités supérieures à 500.000 r./min. environ.

Enfin, avec le benzène, on peut mesurer des rayonnements très intenses. Nous avons fait une série d'expériences avec un faisceau d'électrons de 1,2 MeV et une intensité de 40.000 r./min. Dans ces conditions, la concentration critique était de 45.10^{-8} moles/cm³. Le benzène permet donc de mesurer des intensités allant jusqu'à 4.10^{6} r./min.

On voit d'après ces quelques exemples que cette méthode de dosage des rayonnements ionisants est très souple et très générale puisqu'on peut utiliser une gamme très variée de solvants [voir (4)] et qu'elle peut s'adapter à des rayonnements très différents. De nombreuses études sont encore nécessaires pour préciser dans chaque cas l'influence de différents facteurs tels que la température, la présence de l'air et d'impuretés, etc... mais dès maintenant, cette méthode permet de résoudre des problèmes de dosimétrie très variés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Barb (W. G.), Jenkins (A. D.), Baxendale (J. H.), Chapiro (A.), Collinson (E.) et Dainton (F. S.). — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 273 et suivantes.
(2) Bawn (C. E. H.) et Mellish (S. F.). — *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 1216.
(3) Chapiro (A.). — *J. chim. phys.*, 1950, **47**, 747, 764.
(4) Chapiro (A.). — *C. R.*, 1951, **233**, 792.
(5) Collinson (E.) et Dainton (F. S.). — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 212.
(6) Corval (M.), Chapiro (A.) et Cousin (C.). — *C. R.*, 1952, **235**, 799.
(7) Cronheim (G.) et Gunther (P.). — *Z. Phys. Chem.*, 1930, **B-9**, 201.
(8) Dainton (F. S.) et Miller (N.). — *Proc. Int. Congr. Pure Appl. Chem.*, Londres, 1947, **1**, 77.
(9) Ebert (M.) et Boag (J. W.). — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 192.
(10) Farmer (F. T.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1942, **54**, 435.
(11) Goldschmidt (S.) et Renn (K.). — *Ber.*, 1922, **55**, 628.
(12) Gray (L. H.). — *Brit. J. Radiol.*, 1937, **10**, 721.
(13) Gray (L. H.). — *Brit. J. Radiol.*, 1940, **13**, 25.
(14) Gunther (P.), Von der Horst (H. D.) et Cronheim (G.). — *Z. Elektrochem.*, 1928, **34**, 616.
(15) Hardwick (T. S.). — *Can. J. Chem.*, 1952, **30**, 17.
(16) Hardwick (T. S.). — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 203.
(17) Miller (N.). — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 79.
(18) Miller (N.) et Wilkinson (J.). — *Farad. Soc. Discuss.*, 1952, **12**, 50.
(19) Schulte (J. W.), Suttle (J. F.) et Wilhelm (R.). — 123e *Congr. Am. Chem. Soc.*, Los Angeles, 1953, p. 16 P.
(20) Turkevich (S.) et Selwood (P. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1077.

RÉACTION DU RADICAL DIPHÉNYLPICRYLHYDRAZYLE (DPPH) SUR LES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

par A. CHAPIRO, J. DURUP et J. GROSMANGIN (*)
Laboratoire de Chimie Physique, Paris

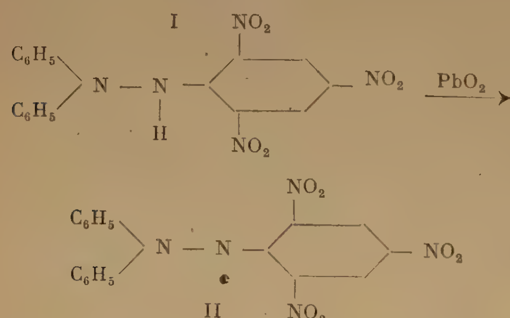
Manuscrit reçu le 16-6-53

RÉSUMÉ

L'étude cinétique de la réaction du DPPH sur le styrolène montre qu'en présence d'air, la réaction se fait probablement par l'intermédiaire d'un peroxyde ; en absence d'air, les résultats obtenus conduisent à la conclusion que le DPPH réagit avec le complexe de collision de deux molécules de styrolène et abaisse ainsi l'énergie d'activation nécessaire pour former des radicaux libres. L'énergie d'activation de la réaction est de 23 Kcal, la constante d'ARRHÉNIUS de $1{,}1.10^5$. Ces valeurs sont très voisines des résultats trouvés par SCHULZ et HUSEMANN pour l'amorçage de la polymérisation thermique du styrolène en présence d'air, ce qui permet de supposer que les deux réactions se font par un mécanisme analogue.

INTRODUCTION

Le diphénylpicrylhydrazyle (DPPH) a été préparé pour la première fois en 1922 par GOLDSCHMIDT et RENN (5). Ces auteurs ont trouvé que la diphénylpicrylhydrazine (I) était facilement déshydrogénée par le bioxyde de plomb en donnant un composé violet cristallisable, dont la formule répondait à la structure du radical hydrazyle (II).



Des mesures de masse moléculaire avaient montré que ce composé n'était pas dimérisé en solution. Par ailleurs, l'hydrazyle réagissait rapidement avec les composés renfermant des hydrogènes mobiles, en redonnant l'hydrazine.

En 1941, TURKEVICH et SELWOOD (9) ont montré que les cristaux de DPPH étaient paramagnétiques, ce qui montrait que ce composé cristallisait à l'état de radical libre.

BARTLETT et KWART (2) ont eu l'idée d'utiliser ce composé pour mesurer la vitesse d'amorçage de la polymérisation de l'acétate de vinyle. En effet, comme le DPPH possède une valence libre, on pouvait s'attendre à ce qu'il réagisse rapidement et de manière stoechimétrique avec les radicaux libres primaires de la réaction de polymérisation, en les empêchant d'amorcer des chaînes croissantes. La mesure de la période d'inhibition produite par une quantité connue de DPPH pouvait donc renseigner directement sur la vitesse d'amorçage de la polymérisation. MATHESON et coll. (6) ont appliqué la même méthode à la mesure de la vitesse d'amorçage de la polymérisation photochimique du styrolène. Dans ces deux séries de travaux, les auteurs ajoutaient de petites quantités de DPPH au monomère et mesuraient la durée de la période d'inhibition par la méthode dilatométrique. Les résultats trouvés étaient plus compliqués que ne le laissait prévoir une simple réaction d'addition du DPPH sur les radicaux primaires ; en particulier, la période d'inhibition n'était pas proportionnelle à la quantité de DPPH ajoutée. MATHESON et coll. (6) ont trouvé en outre que 8 % environ de la consommation du DPPH pouvaient être attribués à un amorçage de la réaction par ce radical libre.

Nous avons nous-mêmes voulu appliquer cette méthode à la mesure de la vitesse d'amorçage de la polymérisation de différents composés vinyliques par les rayons γ (4). Etant donné la coloration intense des solutions de DPPH, il nous a paru intéressant de suivre colorimétriquement sa consommation pendant la période d'inhibition. Nous avons ainsi trouvé que le DPPH en solution dans un composé éthylénique disparaissait rapidement même en absence d'irradiation, cette réaction étant particulièrement rapide dans le cas du styrolène.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'action du DPPH sur le styrolène, en présence et en absence d'air. Certains des résultats obtenus ont été étendus à d'autres composés éthyléniques.

(*) Actuellement au Laboratoire de Recherches à l'O.N.E.R.A.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1. Préparation et purification des produits.

Le DPPH a été préparé par la méthode de Goldschmidt et Renn [5] et purifié par recristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther (*).

Le styrolène brut était distillé deux fois sous pression réduite et séché sur gel de silice, puis sur fils de sodium. Le méthacrylate de méthyle était distillé deux fois à la pression atmosphérique.

Tous les autres solvants étaient distillés sur une colonne de 1 mètre de hauteur, remplie de billes de verre. Ils étaient ensuite séchés sur gel de silice.

2. Mesure de l'avancement de la réaction.

La disparition du DPPH en fonction du temps était suivie par colorimétrie. Pour cela, nous avons utilisé deux appareils.

1) *Pour les expériences effectuées sous vide,* nous avons employé un photocolorimètre « Cromoion », muni d'un filtre rouge. Cet appareil utilise des cuves d'absorption cylindriques de 15,9 mm de diamètre, ce qui permet de mesurer directement la densité optique des ampoules scellées sans qu'il soit nécessaire de les ouvrir.

Une quantité connue de DPPH était introduite dans les ampoules sous forme de solution benzénique, le benzène était chassé sous vide, puis on distillait directement dans les ampoules le composé éthylénique à étudier. Cette distillation était faite sous un vide très poussé (10^{-3} mm de Hg) à l'aide d'un appareil décrit dans une publication antérieure [3]. Les ampoules, congelées dans l'air liquide, étaient alors scellées, puis placées dans un thermostat à l'abri de la lumière.

Lorsque la concentration de DPPH dépassait 30.10^{-5} moles/l., la densité optique de la solution était trop élevée pour être mesurée directement ; aussi avons-nous utilisé pour ces expériences des ampoules en doigt de gant retourné (fig. 1), dans lesquelles on pouvait mesurer la densité optique d'une épaisseur de liquide beaucoup plus faible. Ces tubes, fragiles aux variations brusques de température, étaient munis d'une ampoule latérale dans laquelle le liquide était congelé avant le scellement ; le liquide était transvasé dans le tube en doigt de gant pour les mesures colorimétriques.

(*) Par la suite, la synthèse du DPPH a été faite à l'aide d'une méthode améliorée [7], au Laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris que nous tenons à remercier ici.

Dans certaines expériences, les ampoules étaient surmontées d'un tube capillaire calibré, ce qui permettait de déterminer par dilatométrie le début de la polymérisation thermique.

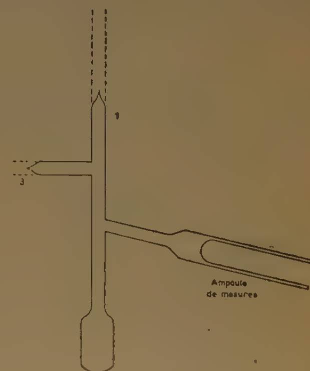


Fig. 1.

2) *Pour les expériences effectuées en présence d'air,* nous avons utilisé un colorimètre construit au laboratoire. La lumière émise par une lampe à vapeur de mercure « philora » traversait successivement un filtre vert qui ne laissait passer que la raie verte du spectre du mercure, puis une cuve d'absorption de 5 mm d'épaisseur et tombait enfin sur une cellule R.C.A. 935 reliée à un microampèremètre, dont les indications étaient étalonnées avec des solutions benzéniques de DPPH de concentration connue. La réaction était effectuée dans les cuves d'absorption du colorimètre.

RÉSULTATS

1. Réaction du DPPH sur le styrolène en ampoules scellées sous vide.

1) *Evolution de la réaction au cours du temps.*

Nous avons représenté sur la figure 2 quelques courbes expérimentales de la décoloration des solutions de DPPH à 35°. On voit que ces courbes présentent une longue partie linéaire, puis tendent vers

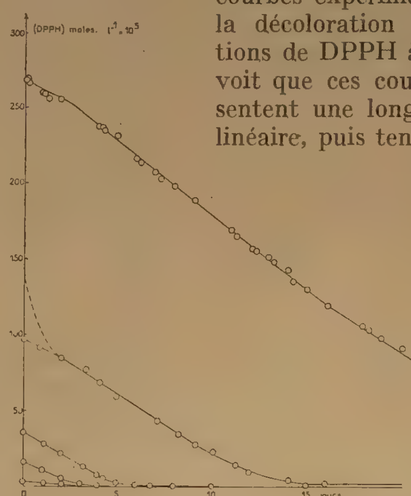


Fig. 2. — Consommation du DPPH dans le styrolène à 35°, pour différentes concentrations initiales. La courbe en pointillé correspond à une expérience sans double distillation.

un palier horizontal. Lorsque ce palier est atteint, tout le DPPH a disparu, la solution est alors jaune à jaune-brun (suivant la concentration initiale du DPPH) ; cette coloration est due au produit final de la réaction. Le spectre d'absorption de ce composé est représenté sur la figure 11.

Des mesures dilatométriques ont montré que la polymérisation thermique du styrolène est entièrement inhibée tant qu'il reste du DPPH dans la solution (fig. 3).

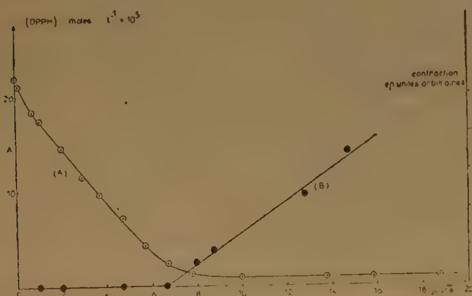


Fig. 3. — Comparaison de la consommation du DPPH dans le styrolène à 30° [courbe (A)] et de la période d'inhibition de la polymérisation thermique [courbe (B)].

Au cours de nos premières expériences, nous avons toujours observé une chute rapide de la concentration au début de la réaction (courbe de la figure 3 et courbe en pointillé de la figure 2). Cette chute initiale, mal reproductible, semblait être due à des traces d'impuretés (probablement d'oxygène ou de produits d'oxydation du styrolène : benzaldéhyde et formaldéhyde). Une amélioration de la purification du styrolène consistant à effectuer les deux premières distillations sous courant d'azote purifié n'amena aucun changement dans la période initiale.

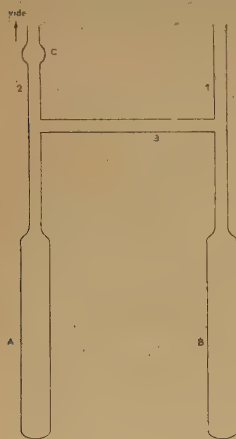


Fig. 4.

Par contre, nous avons réussi à la supprimer complètement par le traitement suivant : le DPPH en solution benzénique était introduit dans chacune des deux ampoules A et B du dispositif représenté sur la figure 4. L'appareil était scellé en 1 et branché sur la canalisation à vide en C. Après évaporation du benzène, on distillait le styrolène dans l'ampoule A et on scellait l'appareil en 2. La réaction débutait en A et était suivie par colorimétrie jusqu'à la fin de la période initiale ; puis le styrolène était distillé dans l'ampoule B et celle-ci était scellée en 3. Ce traitement devait consommer toute impureté capable de réagir avec le DPPH. En effet, la chute initiale de la concentration du DPPH était supprimée et on observait généralement une période d'induction (fig. 2). La réaction se poursuivait ensuite avec la même vitesse qu'en l'absence de ce traitement, aussi les résultats de nos expériences antérieures restent-ils valables.

2) *Influence de la concentration du DPPH.*

Nous avons représenté sur la figure 5 la variation de la pente V de la partie linéaire des courbes concentration/temps en fonction de la concentration initiale des solutions. On voit que, pour les concentrations peu élevées, la vitesse augmente rapidement avec la concentration initiale, pour les concentrations plus fortes, elle tend vers une valeur limite $V\infty$ qui correspond aux asymptotes des courbes vitesse/concentration de DPPH.

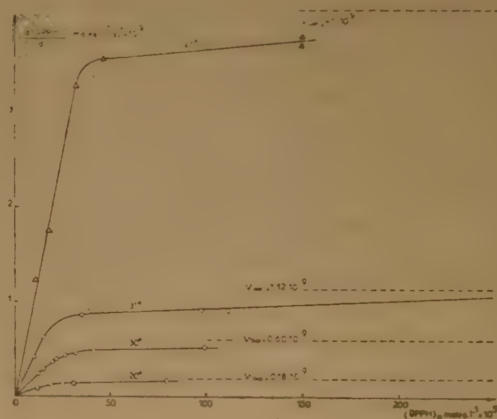


Fig. 5. — Variation de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration initiale du DPPH pour différentes températures (20°, 30°, 35° et 45°).

3) *Influence de la température.*

Les quatre courbes de la figure 5 ont été obtenues respectivement à 20°, 30°, 35° et 45°. On voit que la vitesse de la réaction est très sensible à la température.

4) *Influence de la concentration du styrolène.*

Quatre séries d'expériences ont été effectuées à 45° avec des solutions de styrolène diluées dans le toluène. Les concentrations étaient les suivantes : 100 %, 75 %, 50 % et 25 % (moles % de styrolène). Les résultats sont représentés sur la figure 6. La figure 7 représente la vitesse limite $V\infty$ en fonction de la concentration de styrolène. On voit que la réaction est sensiblement d'ordre 2 par rapport au styrolène.

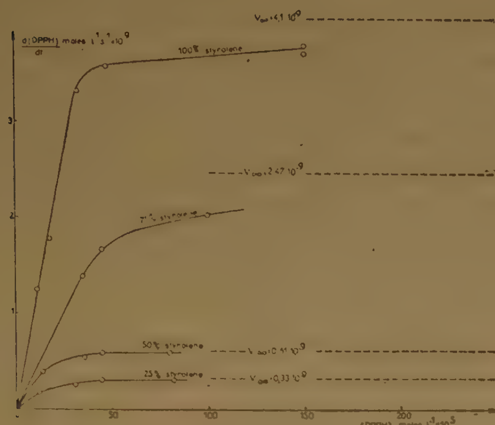


Fig. 6. — Variation de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration initiale de DPPH à 45°, pour différentes concentrations de styrolène.

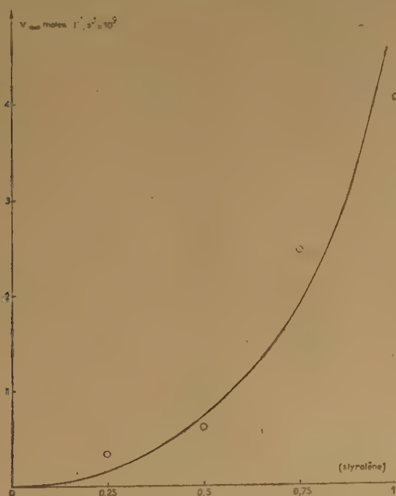


Fig. 7. — Variation de la vitesse limite V_∞ en fonction de la concentration de styrolène.

5) *Autres composés éthyléniques.*

Quelques expériences préliminaires ont été effectuées avec le méthacrylate de méthyle, le butadiène et le perchloréthylène. Dans tous les cas, nous avons observé une décoloration des solutions de DPPH, mais la réaction était plus lente qu'avec le styrolène.

2. Réaction du DPPH sur les composés éthyléniques en présence d'air.

1) *Styrolène.*

La réaction était effectuée de la manière suivante : 5 à 6 cm³ de styrolène préalablement distillé sous vide (ou d'un mélange de styrolène et de benzène) étaient versés dans une cuve d'absorption du colorimètre décrit ci-dessus. On ajoutait ensuite quelques gouttes d'une solution concentrée de DPPH dans le benzène, on agitait la solution et on suivait les variations de la densité optique au cours du temps. La température de la pièce était relativement constante et égale à 18,5° ± 0,5°.

Les courbes des figures 8, 9 et 10 représentent l'allure du phénomène pour différentes concentrations de DPPH et de styrolène. On voit qu'après une période d'induction de quelques minutes, il se produit

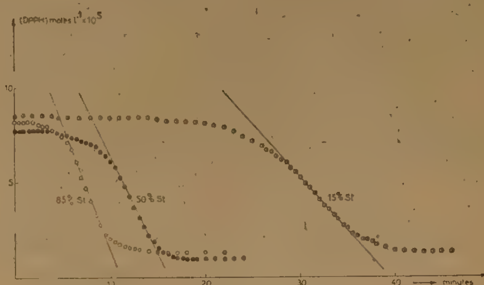


Fig. 8.

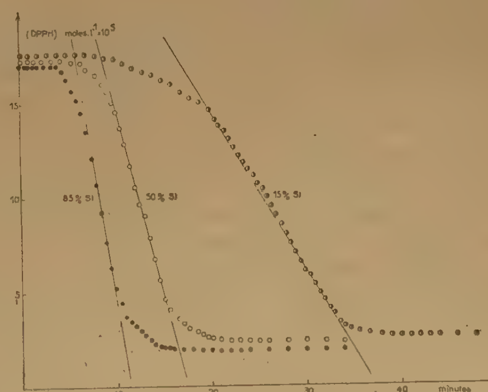


Fig. 9.

une décoloration extrêmement rapide de la solution. Cette réaction est même tellement rapide que l'on peut la percevoir à l'œil nu. A la fin de la réaction, la couleur de la solution est rose, très différente de la couleur obtenue après réaction sous vide (voir fig. 11 les spectres des produits finaux obtenus en présence de O_2 et sous vide).

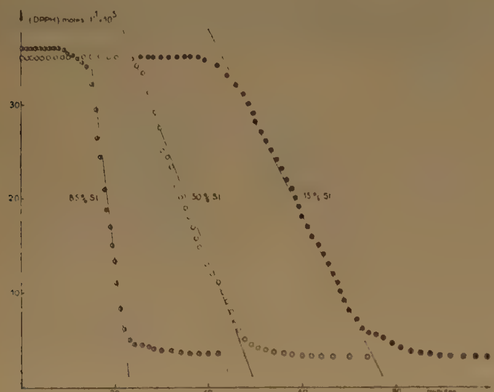


Fig. 8, 9 et 10. — Consommation du DPPH dans le styrolène en présence d'air à 18°5 pour différentes concentrations de styrolène et de DPPH.

Les valeurs des vitesses V, mesurées le long des parties linéaires des courbes en moles.l^{-1} min^{-1}, et les périodes d'induction (P. I.) en minutes sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

DPPH moles.l^{-1} × 10^5	8		17		35	
Styrolène % en volume	V.10^5	P.I.	V.10^5	P.I.	V.10^5	P.I.
85	1,4	3	2,8	5	5,0	10
50	0,96	6	1,8	9	2,7	23
15	0,48	20	0,90	18	1,0	39

On voit que la vitesse augmente avec la concentration de DPPH et de styrolène, la réaction étant sensiblement du 1er ordre par rapport à chacun de ces deux composés. Les périodes d'induction augmentent avec la concentration de DPPH et diminneut avec la concentration du styrolène. Elles sont d'ailleurs mal reproductibles et dépendent de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la solution comme l'a montré l'expérience suivante :

Une ampoule surmontée d'un tube capillaire de 15, mm de diamètre et 20 cm de longueur a été remplie sous vide avec une solution de DPPH dans le styrolène de 50.10^{-5} moles/l ; puis l'ampoule était débranchée de l'appareil à vide et mise en communication avec l'atmosphère. On a pu ainsi suivre la progression de la décoloration de la solution à l'intérieur du tube capillaire. Cette progression se faisait avec une vitesse décroissante et n'atteignit le bas du capillaire qu'au bout d'une semaine environ.

2) *Autres composés éthyléniques.*

Quelques expériences ont été effectuées avec d'autres composés éthyléniques à la concentration de 8.10^{-5} moles/litre de DPPH. Les valeurs relatives des vitesses sont portées dans le tableau II, la vitesse du styrolène étant posée égale à 100.

Tableau II

Composés	Vitesse relative de la consommation de DPPH
Styrolène	100
Perchloréthylène	4
Méthacrylate de méthyle	2,4
Acétate de vinyle	1,7
Acrylonitrile	0,1
Butadiène	très petite

3. Composition chimique des produits finaux de la réaction du DPPH sur le styrolène.

La figure 11 représente les spectres d'absorption des produits finaux de la réaction en présence et en absence d'air.

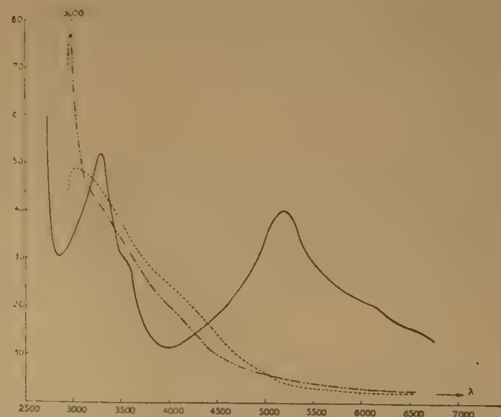


Fig. 11. — Spectres d'absorption du DPPH (———) et des produits de la réaction avec le styrolène sous vide (- - - - -) et en présence d'air (-··-··-··-··-).

Des échantillons de ces produits finaux ont été soumis à la microanalyse (*).

Les résultats de ces analyses sont les suivants :

a) composé formé sous vide :

C 67,4 %
H 6,1 %
N 8,05 %

soit environ quatre molécules de styrolène par molécule de DPPH.

b) composé formé en présence d'air :

C 62,75 %
H 4,87 %
N 11 %

La valeur de ces résultats est assez limitée. En effet, lorsque la réaction est poussée jusqu'au bout, on ne peut pas éviter le début de la polymérisation thermique (fig. 3), surtout si la réaction est effectuée sous vide. Aussi, les composés soumis à la microanalyse devaient-ils certainement renfermer une petite quantité de polymère difficile à séparer. On peut seulement conclure de ces résultats que la réaction aboutit à la formation de chaînes très courtes.

INTERPRÉTATION

D'après tout ce qui précède, on voit clairement que les deux réactions du DPPH en présence et en absence d'air sont entièrement différentes, aussi allons-nous les examiner séparément.

A. Réaction du DPPH en présence d'air.

Il est difficile de donner une interprétation quantitative de la réaction du DPPH sur les composés éthyléniques en présence d'air, car les résultats expérimentaux ne sont pas assez nombreux et, en particulier, ne couvrent pas un domaine de concentrations suffisant. D'autre part, la diffusion de l'oxygène dans la solution est difficilement contrôlable, ce qui nécessite un appareillage plus étudié.

On peut cependant remarquer qu'étant donné que les solutions de DPPH restent stables à l'air dans un grand nombre de solvants aliphatiques, aromatiques ou même chlorés, la réaction avec les composés éthyléniques doit s'effectuer par l'intermédiaire d'un composé d'addition avec l'oxygène, peut-être un composé peroxydique formé par addition de O_2 sur la double liaison. Un composé de ce type doit être instable et capable de réagir avec le DPPH. La période d'induction observée serait alors liée à la vitesse de formation de ce peroxyde.

(*) Les mircroanalyses ont été faites au Laboratoire municipal de la ville de Paris par M. Lévy que nous tenons à remercier ici.

B. Expériences sous vide.

On sait que sous vide le styrolène subit une polymérisation thermique amorcée par des radicaux libres formés à la suite de chocs bimoléculaires. Bamford et Dewar [1] ont mesuré la constante de vitesse de la réaction : $M + M \rightarrow {}^{\cdot}MM^{\cdot}$ (où M désigne le monomère) ; cette constante a pour valeur :

$$K_a = 1{,}23.10^{12} \times e^{-\frac{38.000}{RT}}$$

On en déduit pour 35° :

$$K_a = 9{,}8.10^{-15}\ \text{l. mol}^{-1}.\ \text{sec.}^{-1}$$

Si l'on tient compte du fait que la réaction de terminaison de la polymérisation ne se fait pas par disproportionnement, comme l'admettaient Bamford et Dewar, mais par recombinaison, la constante d'amorçage doit être doublée, ce qui donne :

$$K_a = 19{,}6.10^{-15}\ \text{l.mol}^{-1}\ .\text{sec.}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec nos propres résultats sur la polymérisation thermique du styrolène à 25° [3], qui permettent de calculer pour 35° :

$$K_a = 12{,}5.10^{-15}$$

En prenant pour K_a une valeur moyenne, on trouve pour la vitesse d'amorçage :

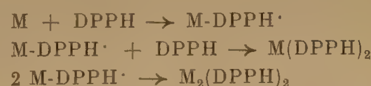
$$V_a = K_a\ (M)^2 = 16.10^{-15} \times 76 = 1{,}2.10^{-12}\ \text{mol.l.}^{-1}\ .\text{sec.}^{-1}$$

En présence de DPPH, chaque biradical réagit avec deux molécules d'hydrazyle, ce qui doit conduire à une consommation de $2{,}4.10^{-12}$ mol.l^{-1}.sec^{-1}.

Or, on voit sur la figure 5 et dans le tableau IV que la vitesse limite de la consommation du DPPH dans le styrolène à 35° est de $1{,}1.10^{-9}$ moles.l^{-1}.sec^{-1}, soit 500 fois plus rapide. La contribution de l'amorçage thermique à la réaction est donc négligeable.

D'autre part, comme la réaction est d'ordre 2 par rapport au styrolène et d'ordre 0 par rapport au DPPH, elle ne peut être interprétée par une simple réaction d'addition du DPPH sur la double liaison du styrolène.

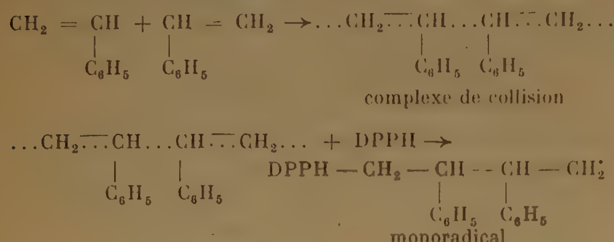
En effet, un schéma du type :



$$M + DPPH \rightarrow M\text{-}DPPH^{\cdot}$$
$$M\text{-}DPPH^{\cdot} + DPPH \rightarrow M(DPPH)_2$$
$$2\ M\text{-}DPPH^{\cdot} \rightarrow M_2(DPPH)_2$$

conduirait à une réaction d'ordre 1 par rapport au monomère et au DPPH ; nous avons, par ailleurs, établi par le calcul qu'un tel schéma est incompatible avec l'existence de courbes concentration de DPPH/temps présentant une longue partie linéaire.

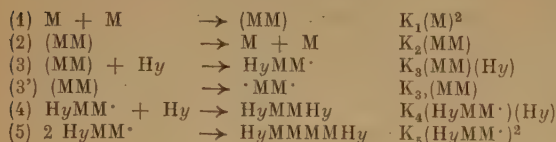
Pour interpréter nos résultats, nous avons admis que le DPPH était capable de réagir avec le complexe de collision formé à la suite d'un choc entre deux molécules de styrolène. En absence de DPPH, ce complexe de collision (MM) ne peut donner un biradical que si son énergie est suffisamment élevée. Dans la plupart des cas, le complexe se dissocie et redonne deux molécules de styrolène. Mais en présence de DPPH, la réaction nécessite une énergie d'activation beaucoup plus petite et conduit à la formation d'un monoradical :



Le monoradical ainsi formé réagit ensuite avec une deuxième molécule de DPPH.

Cette interprétation rend compte de la forme des courbes trouvées expérimentalement pour la vitesse en fonction de la concentration du DPPH (fig. 5). En effet, si la concentration du DPPH est petite, le complexe de collision aura des chances de se dissocier avant de réagir avec le DPPH et la vitesse globale sera faible. Si la concentration du DPPH augmente, la vitesse de consommation du DPPH doit augmenter et tendre vers un palier pour les très fortes concentrations pour lesquelles le complexe de collision se formera toujours au voisinage immédiat d'une molécule de DPPH.

Ces considérations nous ont conduits au schéma cinétique suivant : (dans ce schéma, l'hydrazyle est désignée par H*y*, le monomère par M) :



(1) $M + M$	$\rightarrow (MM)$	$K_1(M)^2$
(2) (MM)	$\rightarrow M + M$	$K_2(MM)$
(3) $(MM) + Hy$	$\rightarrow HyMM^{\cdot}$	$K_3(MM)(Hy)$
(3') (MM)	$\rightarrow {}^{\cdot}MM^{\cdot}$	$K_{3'}(MM)$
(4) $HyMM^{\cdot} + Hy$	$\rightarrow HyMMHy$	$K_4(HyMM^{\cdot})(Hy)$
(5) $2\ HyMM^{\cdot}$	$\rightarrow HyMMMMHy$	$K_5(HyMM^{\cdot})^2$

La réaction (3') qui correspond à l'amorçage thermique de la polymérisation est négligeable comme nous l'avons vu précédemment.

A l'état stationnaire, on a :

$$O = \frac{d(MM)}{dt} = K_1\ (M)^2 - K_2(MM) - K_3\ (MM)(Hy)$$

d'où :

$$(MM) = \frac{K_1\ (M)^2}{K_2 + K_3\ (Hy)} \qquad (6)$$

La vitesse de disparition du DPPH que nous mesurons est :

$$-\frac{d(Hy)}{dt} = K_3\ (MM)(Hy) - K_4\ (HyMM^{\cdot})(Hy) \qquad (7)$$

et :

$$\frac{d(HyMM^{\cdot})}{dt} = K_3\ (Hy)(MM) - K_4\ (HyMM^{\cdot})(Hy) - 2\ K_5\ (HyMM^{\cdot})^2\ ; \qquad (8)$$

en remplaçant (MM) par sa valeur (6) :

$$-\frac{d(Hy)}{dt} = \frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)}{K_2 + K_3\ (Hy)} - K_4(Hy)(HyMM^{\cdot}) \qquad (7\ a)$$

et :

$$\frac{d(HyMM^{\cdot})}{dt} = \frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)}{K_2 + K_3\ (Hy)} - K_4\ (HyMM^{\cdot})(Hy) - 2\ K_5\ (HyMM^{\cdot})^2 \qquad (8\ a)$$

On peut alors distinguer deux étapes dans la réaction :

1) *Période d'induction.*

La concentration de H*y*MM· est nulle à l'origine et croît jusqu'à atteindre sa valeur à l'état stationnaire. Pour cette période, nous pouvons négliger $(HyMM^{\cdot})^2$ et supposer (H*y*) constant. On peut alors tirer de (8 *a*) :

$$\frac{d(HyMM^{\cdot})}{\frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)}{K_2 + K_3\ (Hy)} - K_4\ (HyMM^{\cdot})(Hy)} = dt \qquad (8\ b)$$

d'où :

$$(HyMM^{\cdot}) = \frac{K_1\ K_3\ (M)^2}{K_4\ (K_2 + K_3\ (Hy))} \left(1 - e^{-K_4\ (Hy)t}\right)\ ;$$

en portant cette valeur dans (7 *a*), il vient :

$$-\frac{d(Hy)}{dt} = \frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)}{K_2 + K_3\ (Hy)} \left(2 - e^{-K_4\ (Hy)t}\right). \qquad (7\ b)$$

Dans le cas des faibles concentrations de DPPH ($(Hy) < 10.10^{-5}$ moles/l. environ), la période d'induction est très longue et occupe la majeure partie de la réaction. L'apparence linéaire des courbes de la figure 2 s'explique par le fait que les deux facteurs du produit de l'équation (7 *b*) varient en sens inverse lorsque (H*y*) décroît au cours du temps. Les courbes résultantes peuvent donc s'apparenter à des droites. La pente de ces droites est déterminée par la vitesse initiale :

$$V_0 = \frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)_0}{K_2 + K_3\ (Hy)_0} \qquad (9)$$

où $(Hy)_0$ est la concentration initiale du DPPH.

Si $(Hy)_0$ est petit, l'expression précédente devient :

$$V_0 = \frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)_0}{K_2} \qquad (9\ a)$$

La tangente à l'origine des courbes vitesses/concentration de DPPH a donc pour pente :

$$\frac{K_1\ K_3}{K_2}\ (M)^2$$

Nous avons rassemblé dans le tableau III les valeurs expérimentales de ces pentes obtenues aux différentes températures, ainsi que les valeurs de $\frac{K_1K_3}{K_2}$ que l'on peut en déduire.

TABLEAU III

$t°$	20°	30°	35°	45°
$\frac{K_1\ K_3(M)^2}{K_2}$ en s^{-1}	$8{,}0.10^{-7}$	$2{,}0.10^{-6}$	$4{,}1.10^{-6}$	$1{,}1.10^{-5}$
$\frac{K_1K_3}{K_2}$ en $l^2.mol^{-2}.sec^{-1}$	$1{,}05.10^{-8}$	$2{,}6.10^{-8}$	$5{,}6.10^{-8}$	14.10^{-8}

Dans le cas des *concentrations élevées de DPPH* ($(Hy) > 20.10^{-5}$ mol./l. environ), on voit d'après l'allure des courbes que la période d'induction est brève et que la vitesse atteint rapidement la valeur limite $V = 2\ V_0$, double de la vitesse initiale. Rappelons que l'existence de telles périodes d'induction a bien été observée sur certaines courbes expérimentales (fig. 2).

2) *Période principale.*

(Atteinte exclusivement dans le cas des concentrations élevées de DPPH.) Nous admettrons que $(HyMM^{\cdot})$ est arrivé à l'état stationnaire.

On a alors :

$$0 = \frac{d(HyMM^{\cdot})}{dt} = \frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)}{K_2 + K_3\ (Hy)} - K_4\ (Hy)(HyMM^{\cdot}) - 2\ K_5\ (HyMM^{\cdot})^2 \quad (8\ c)$$

d'où l'on tire :

$$(HyMM^{\cdot}) = \frac{2\ K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)}{\Big(K_2+K_3(Hy)\Big)\left(K_4(Hy)+\sqrt{K^2_4(Hy)^2+\frac{8\ K_1\ K_3\ K_5\ (M)^2\ (Hy)}{K_2\ +\ K_3\ (Hy)}}\right)}$$

et :

$$\frac{d(Hy)}{dt} = -\frac{K_1\ K_3\ (M)^2(Hy)}{K_2 + K_3\ (Hy)} \times \left(1+\frac{2}{1+\sqrt{1+\frac{8\ K_1\ K_3\ K_5\ (M)^2}{K_4^2(Hy)\big(K_2+K_3\ (Hy)\big)}}}\right) \quad (7\ c)$$

L'équation (7 *c*) s'accorde qualitativement avce l'allure des courbes expérimentales vitesse/concentration DPPH (voir fig. 12). On voit que si (Hy) est très grand, la vitesse tend vers une limite $V_\infty = -K_1(M)^2$. Ce résultat est en accord avec la forme parabolique de la courbe de la figure 7 qui représente la variation des vitesses limites en fonction de la concentration du styrolène. Les valeurs des vitesses

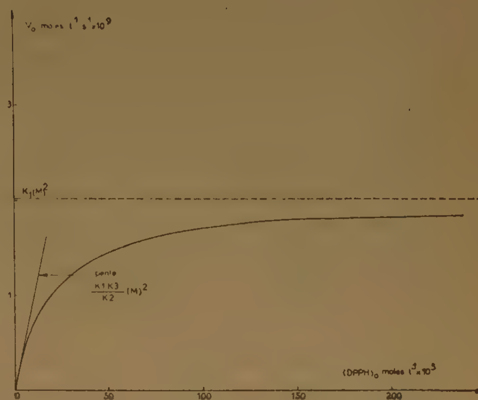


Fig. 12. — Courbe théorique de la vitesse initiale de la réaction en fonction de la concentration initiale du DPPH.

limites aux différentes températures extrapolées à l'aide de l'équation (7 *c*), ainsi que les valeurs qu'on peut en déduire pour K_1 sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

t	20°	30°	35°	45°
$V \times 10^{10}$ ($mol.l^{-1}.s^{-1}$)	1,32	5,98	11,25	40,8
$K_1 \times 10^{12}$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	1,2	3,8	7,4	26,8

En portant les logarithmes des valeurs de K_1 en fonction de $1/T$ (fig. 13), on trouve une énergie d'activation $E_1^{\pm} = 23$ Kcal. Le coefficient d'ARRHÉNIUS est :

$$A_1 = 1{,}1.10^5$$

En rapprochant ces résultats des valeurs du tableau III on peut calculer les valeurs suivantes pour le rapport K_3/K_2 :

TABLEAU V

t	20°	30°	35°	45°
K_3/K_2 ($l.\ mol^{-1}$)	$9{,}2.10^3$	$6{,}0.10^3$	$6{,}3.10^3$	$5{,}7.10^3$

On voit que ce rapport reste sensiblement constant lorsque la température varie (voir aussi fig. 13), il en résulte que les énergies d'activation des réactions (2) et (3) sont à peu près égales. L'énergie d'activation $E_2^{\ddagger}$ étant vraisemblablement voisine de 0, il doit en être de même pour $E_3^{\ddagger}$.

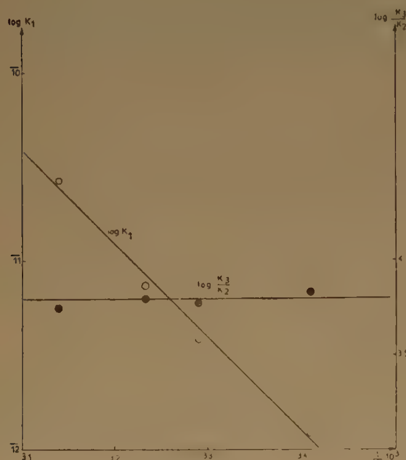


Fig. 13

Il est peut-être intéressant de remarquer que SCHULZ et HUSEMANN [8] qui ont étudié la polymérisation « thermique » du styrolène en présence d'air, ont trouvé pour la réaction d'amorçage une énergie d'activation $E_a = 23{,}3$ Kcal. et une constante d'ARRHÉNIUS $A_a = 1{,}5.10^4$. Ces valeurs sont très voisines des résultats que nous avons trouvés dans le présent travail pour la vitesse de formation du complexe de collision du styrolène ($E_1 = 23$ Kcal, $A_1 = 1{,}1.10^5$). On peut alors se demander si l'action accélératrice de l'oxygène sur la polymérisation thermique n'est pas due à un mécanisme analogue à la réaction du DPPH étudiée ici, c'est-à-dire à une activation du complexe de collision (MM).

Les auteurs tiennent à remercier M. M. MAGAT, Maître de Recherches, pour l'intérêt constant qu'il a témoigné pour le présent travail, ainsi que pour ses nombreux conseils et suggestions particulièrement en ce qui concerne l'interprétation des résultats.

L'un d'entre nous (J. G.) remercie M. M. MATHIEU, Directeur Scientifique à l'O.N.E.R.A., de lui avoir permis d'effectuer ce travail en le détachant au Laboratoire de Chimie Physique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) BAMFORD (C. H.) et DEWAR (J. S.). — *Proc. Roy. Soc.*, 1948, **A-192**, 329.
(2) BARTLETT (P. D.) et KWART (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1051.
(3) CHAPIRO (A.). — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747, 764.
(4) CHAPIRO (A.). — *C. R.*, 1951, **233**, 792.
(5) GOLDSCHMIDT (S.) et RENN (K.). — *Ber.*, 1922, **55**, 628.
(6) MATHESON (M. S.), AUER (E. E.), BEVILACQUA (E. B.) et HART (E. J.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1700.
(7) POIRIER (R. H.), KAHLER (E. J.) et BENINGTON (F.). — *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1437.
(8) SCHULZ (G. V.) et HUSEMANN (E.). — *Z. Phys. Chem.*, 1936, **B-34**, 187.
(9) TURKEVICH (J) et SELWOOD (P. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1077.

OXYDATION DU CARMIN D'INDIGO EN SOLUTION AQUEUSE PAR LE RAYONNEMENT γ

par L. MONGINI et E. L. ZIMMER
C. I. S. E., Milan.

Manuscrit reçu le 16-6-53

On peut citer un grand nombre d'études quantitatives récentes (1) sur les réactions chimiques produites par les radiations ionisantes en solution aqueuse et principalement celles de sels minéraux ou de composés organiques simples. La mesure des effets chimiques peut avoir dans ces cas une signification simple, puisque les systèmes qu'on étudie évoluent d'une façon irréversible, sans réactions secondaires.

Ainsi, par exemple, MILLER (2) a pu vérifier rigoureusement la proportionnalité directe entre l'action chimique et l'énergie dissipée dans la solution. Il en résulte réciproquement une méthode chimique de dosimétrie. Il semble cependant qu'il y aurait avantage, même en vue d'une application éventuelle à la dosimétrie, à utiliser la radiolyse de matières colorantes organiques. Ces composés ont souvent un coefficient d'extinction très grand : on peut donc en mesurer directement la concentration par colorimétrie visuelle ou photoélectrique, avec des appareils simples, même dans des solutions très diluées (10^{-4}-10^{-5} M).

On peut citer plusieurs études dans ce sens (3, 4, 5, 6). Dans la plupart des cas, on a observé la formation de leucobases incolores à partir de substances colorantes en solution dans l'eau soigneusement désaérée. Dans ces conditions, après une période d'induction au cours de laquelle disparaissent les traces d'oxygène dissous, on observe une transformation de la matière colorante proportionnelle à la dose d'irradiation. Les difficultés rencontrées pour éliminer complètement l'air dissous de la solution ont, jusqu'ici, retardé l'étude de ces phénomènes.

Ces difficultés pratiques ne se présentent pas, comme nous l'avons observé, lorsque la matière colorante irradiée est le carmin d'indigo (sel sodique de l'acide 5-5′ indigodisulfonique). On obtient dans ce cas, par irradiation des solutions aqueuses aérées, une destruction du colorant, avec un rendement élevé (7), qui varie peu avec la concentration.

La destruction par oxydation du carmin d'indigo est bien connue depuis longtemps ; on a étudié récemment (8) l'action des radicaux libres sur ce composé (oxydation par le réactif de FENTON). Cette oxydation présente des particularités remarquables qui nous ont incité à utiliser ce colorant en chimie des radiations.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Mesure de la dose.

On a utilisé un récipient annulaire pour l'irradiation des solutions semblable à celui décrit par MILLER (2) et HARDWICK (9). Il a été construit en polyméthacrylate de méthyle (plexiglas) pour des raisons de facilités de fabrication.

La cellule d'irradiation est constituée de trois pièces emboîtées les unes dans les autres par des filetages : le récipient extérieur, la cuve centrale, dans laquelle coulisse exactement la capsule cylindrique de radium (18 mm de diamètre, 30 mm de hauteur) et une pièce annulaire de raccordement. Voir la figure 1.

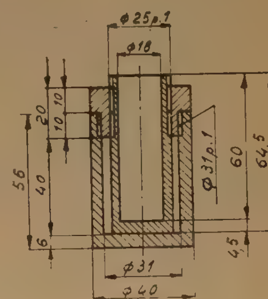


Fig. 1.

Un deuxième appareil, tout à fait semblable, est utilisé comme chambre d'ionisation pour mesurer la dose dans l'air : il suffit de peindre la paroi interne du récipient extérieur et la paroi externe du récipient central pour les transformer en électrodes capables de collecter les ions dans le volume de l'espace annulaire. En graphitant jusqu'à une hauteur de 34 mm à partir du fond, le volume compris entre les électrodes cylindriques coaxiales est alors de 9,00 (± 0,03) cm^3. Le principe du fonctionnement d'une telle chambre est indiqué par MILLER (2). La paroi

du récipient central qui tient lieu d'électrode collectrice, porte aussi, dans sa partie supérieure un anneau de garde, peint avec du graphite colloïdal. Le but de cette électrode de garde est surtout d'éviter que les ions formés au dehors de l'espace entre les électrodes contribuent au courant d'ionisation : avec une valeur de résistance de fuite de 5.10^7 ohms, il serait évidemment superflu de prévoir un anneau de garde pour des raisons d'isolement. Des fils minces et bien isolés sont connectés aux trois électrodes. On mesure le courant d'ionisation au moyen d'un voltmètre électronique à très haute impédance d'entrée ; c'est un appareil commercial (*) pour mesures de pH avec électrodes en verre. Pour accroître la précision de la lecture, on met en série avec le galvanomètre indicateur de l'appareil (échelle 0-820 mV) un galvanomètre à aiguille (résistance 160 ohms, sensibilité environ 1×10^{-7} A). On établit la position (arbitraire) de zéro, avec le circuit d'entrée ouvert. Le galvanomètre auxiliaire reste sensiblement au repos, même lorsqu'on connecte la chambre d'ionisation (sans source radioactive) avec l'électrode extérieure à — 300 V : c'est un contrôle du fonctionnement régulier de tout l'appareil.

On introduit la capsule de radium (dans toutes nos mesures 495 mg de Ra) et l'on compense la déviation qu'on observe sur le voltmètre et sur le galvanomètre auxiliaire en ramenant l'aiguille de ce dernier au zéro, à l'aide d'une d.d.p. variable, montée en série. Cette d.d.p. est mesurée aux bornes d'un millivoltmètre de précision, dont l'échelle a été contrôlée dans le domaine de mesure intéressé, à l'aide d'un compensateur potentiométrique (précision : 0,2 %). Voir la figure 2.

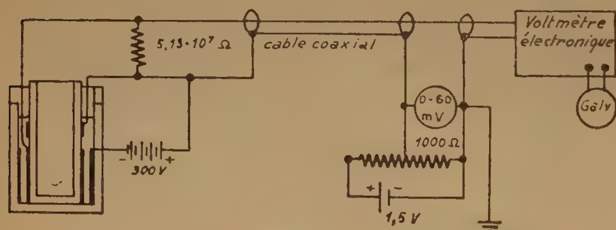


Fig. 2.

Avec cet appareil, on arrive à la saturation complète du courant en appliquant une d.d.p. de 200-300 V ; avec une d.d.p. de 40 V, on a déjà 98 % du courant de saturation.

(*) « Jonosis » mod. PH-P3 de la Maison S. I. S., Milan.

Les mesures ont été toujours faites à 300 V. Les résultats sont les suivants :

Résistance de fuite de la chambre d'ionisation $5{,}13\ (\pm\ 0{,}01) \times 10^7$ ohms.

d.d.p. de compensation aux bornes du millivoltmètre (valeur corrigée) : $45{,}9_5 \times 10^{-3}$ V.

Courant d'ionisation : $8{,}96 \times 10^{-10}$ A.

Courant d'ionisation réduit à 0° C et 760 mm Hg $9{,}73 \times 10^{-10}$ A = 2,92 U.E.S. (densité de l'air pendant la mesure = 0,00119 gr. cm³).

La mesure, plusieurs fois répétée, a toujours donné des résultats concordants. La précision estimée est d'environ 0,5 %.

Le volume efficace de la chambre étant 9,00 ($\pm$ 0,03) cm³, on calcule pour l'énergie dissipée dans l'air (32,5 eV par paire d'ions) $2{,}30_3 \times 10^{10}$ eV/cm³/-sec. La densité (mesurée) du liquide irradié est 1,006 (20° 1°) : il résulte donc pour l'énergie dissipée dans la solution $2{,}30 \times 10^{10} \cdot \frac{1{,}006}{0{,}001293} = 1{,}71_4 \cdot 10^{13}$ eV-/cm³/sec., en supposant égaux les coefficients *relatifs* d'absorption des électrons dans l'air et dans la solution irradiée. La dose *horaire* dans la solution est donc $6{,}17.10^{16}$ eV/cm³.

2. Préparation et irradiation des solutions.

On purifie le carmin d'indigo du commerce selon le procédé de W. P. Bloxam ([10]). Le produit purifié est séché à 110° C jusqu'à poids constant. Les pourcentages de Na (pesé comme Na_2SO_4) et de S (comme $BaSO_4$) dans des échantillons complètement oxydés par évaporation répétée avec HNO_3 fumant (d = 1,52) correspondent sensiblement à la formule $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$.

On prépare, à partir de ce produit, des solutions à $\sim$ 0,1 %, qu'on dilue convenablement avec de l'eau distillée aérée à une concentration finale d'environ 2×10^{-4} M-2×10^{-5} M. Le pH est ajusté à 1,15 avec de l'acide sulfurique 6 N (la solution finale est environ 0,2 N en acide sulfurique) ; on transfère 9,00 cm³ du liquide dans la cavité d'irradiation et l'on irradie avec la capsule de 495 mg de Ra, introduite dans la gaine intérieure.

3. Mesure de la concentration du colorant.

On mesure la concentration du carmin d'indigo avec un colorimètre à cellules à couche d'arrêt, en interposant des filtres jaunes (verre Jena GG 11-1 mm d'épaisseur).

La précision de la mesure de la concentration est environ $\pm$ 4 %. La relation entre la densité optique

et la concentration des solutions est sensiblement linéaire dans l'intervalle 1.10^{-5} M-3.10^{-4} M.

4. Résultat des essais d'irradiation des solutions.

Les résultats d'une série typique de mesures sont les suivants :

Dose reçue par la solution par cc.	Durée d'irradiation (495 mg Ra)	Concentration initiale du carmin d'indigo	Concentration finale	Changement de concentration pour 1 heure d'irradiation
$12{,}3 \times 10^{16}$ eV	2 heures	$1{,}82.10^{-4}$ M	$1{,}52.10^{-4}$ M	$0{,}150.10^{-4}$ M
$24{,}6 \times 10^{16}$ eV	4 heures	$1{,}82.10^{-4}$ M	$1{,}23.10^{-4}$ M	$0{,}147.10^{-4}$ M
$43{,}1 \times 10^{16}$ eV	7 heures	$1{,}82.10^{-4}$ M	$0{,}831.10^{-4}$ M	$0{,}141.10^{-4}$ M
$49{,}3 \times 10^{16}$ eV	8 heures	$1{,}82.10^{-4}$ M	$0{,}699.10^{-4}$ M	$0{,}140.10^{-4}$ M
$74{,}0 \times 10^{16}$ eV	12 heures	$1{,}82.10^{-4}$ M	$0{,}275.10^{-4}$ M	$0{,}129.10^{-4}$ M
$12{,}3 \times 10^{16}$ eV	2 heures	$3{,}43.10^{-5}$ M	$0{,}97\ .10^{-5}$ M	$0{,}123.10^{-4}$ M

Il résulte de ces mesures un rendement moyen, dans les premières deux heures d'irradiation, calculé en molécules détruites pour 100 eV dissipés dans la solution G = 14,7. On voit aussi que G diminue régulièrement pour des doses croissantes, et qu'il varie aussi avec la concentration.

5. Influence du pH et d'autres conditions expérimentales sur le rendement radiochimique.

Pour obtenir quelques renseignements sur le mécanisme de la destruction du carmin d'indigo par le rayonnement γ, on a étudié en premier lieu l'influence du pH. Les solutions alcalines de carmin d'indigo sont peu stables : en milieu nettement alcalin (pH $\sim$ 10), la coloration disparaît presqu'instantanément : à pH $\sim$ 8, après un temps plus long. Les solutions à pH $\leq$ 6 sont indéfiniment stables, pourvu qu'on les maintienne à l'abri de la lumière.

Nous avons donc étudié l'influence du pH, dans le domaine de pH $<$ 6,5 sur le rendement radiochimique : des portions égales d'une solution de carmin d'indigo, ajustées à des valeurs différentes de pH par addition de H_2SO_4, étaient irradiées avec la même dose. Les résultats sont indiqués dans le diagramme de la figure 3.

On voit que le rendement radiochimique croît régulièrement à mesure que le pH baisse : il demeure constant pour pH $\leq$ 1,5.

On a aussi essayé l'addition de $FeSO_4$ de molarité à peu près égale à celle du carmin d'indigo : l'addition n'a provoqué aucune variation sensible du rendement radiochimique. L'addition de $(NH_4)_2SO_4$ jusqu'à une concentration de 6 % n'a eu également pas d'effet notable.

On a aussi irradié des solutions désaérées par ébullition dans un courant d'azote pur : la décoloration a été toujours nulle ou négligeable, même pour des doses d'irradiation massives : une solution

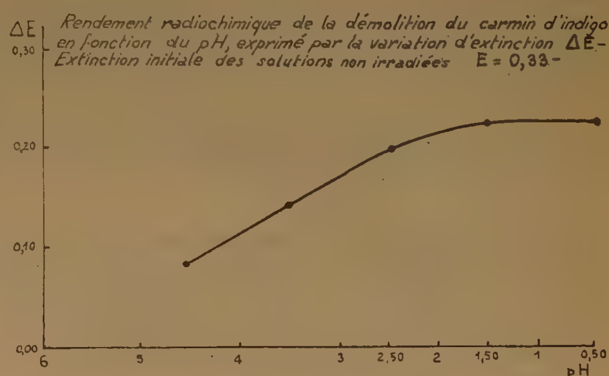


Fig. 3.

10^{-3} M de carmin d'indigo a été irradié dans ces conditions pendant huit jours, sans subir de décoloration appréciable.

6. Produit de l'oxydation radiochimique du carmin d'indigo.

Dans les solutions de carmin d'indigo dont nous avons mesuré le rendement radiochimique (G) de décoloration, la concentration est trop petite pour que l'on puisse identifier aisément les produits de démolition de la matière colorante. Dans des solutions plus concentrées (environ 2.10^{-3} M), on peut détruire complètement la matière colorante par irradiation prolongée, et dans la solution on peut identifier, en partie du moins, les produits de démolition. Nous avons caractérisé avec certitude l'acide isatine-5-sulfonique, par une réaction de condensation avec

le pyrrol en solution aqueuse faiblement acidulée par H_2SO_4 [11] (coloration bleue). Cette réaction est sensiblement quantitative, et l'on pourrait même l'utiliser pour le dosage colorimétrique de l'isatine et de ses dérivés. Une nette réaction colorée s'est de même manifestée avec le tiophène (benzène impur) dans l'acide sulfurique concentré. Des essais de contrôle ont été faits en utilisant des solutions de isatine-5-sulfonate de potassium, préparé d'après les données de MARTINET [12].

Nous n'excluons pas, naturellement, la présence dans les solutions irradiées, d'autres produits d'oxydation du carmin d'indigo, par exemple de l'acide déhydroindigodisulfonique (qui est sans doute le premier produit d'oxydation de la matière colorante), ainsi que d'autres produits de démolition de l'acide isatine-5-sulfonique. Tout comme dans les cas des oxydations chimiques du carmin d'indigo [13], on peut supposer qu'on obtienne un mélange complexe de produits différents, les proportions de ces produits étant de plus, selon toute vraisemblance, variables dans les différentes conditions expérimentales. En tout cas, l'acide isatine-5-sulfonique doit être le produit principal de l'oxydation chimique ou radiochimique.

7. Mécanisme probable de la destruction radiochimique du carmin d'indigo.

Les résultats de ces expériences nous permettent d'orienter l'explication vers un mécanisme assez précis. Nous pensons en effet que l'effet nul ou négligeable de l'irradiation en l'absence d'air montre que les radicaux libres H et OH seraient dans ce cas, à eux seuls, inopérants. Dans ce même ordre d'idées, l'effet de la concentration de SO_4^{--} indique que l'oxydant n'est pas un persulfate.

La variation de l'effet en fonction du pH et de l'oxygène dissous suggère alors le rôle prééminent du radical HO_2 dans cette oxydation. Le mécanisme exact est encore largement hypothétique : on peut observer encore que le rendement G diminue constamment avec une durée croissante de l'irradiation, ce qui prouverait qu'il y a concurrence pour la consommation de l'agent oxydant entre le carmin d'indigo et les premiers produits de démolition. La variation du rendement radiochimique en fonction du temps d'irradiation ne devrait dépendre, si l'hypothèse de la concurrence est exacte, ni de la consommation de l'oxygène dissous, ni de la concentration initiale du carmin d'indigo. Pour ce qui concerne l'oxygène dissous, on peut voir aisément que la quantité disponible dans l'eau aérée à saturation, à 20° et 760 mm Hg (environ $\frac{1}{3.500}$ mol./litre), devrait être toujours amplement suffisante.

La diminution du rendement G avec la concentration n'est pas surprenante : il est bien difficile d'affirmer, par exemple, que la concentration que nous avons adoptée pour des raisons pratiques (environ 2×10^{-4} M) est réellement dans le domaine dans lequel le rendement radiochimique doit être constant. C'est un point que nous comptons encore vérifier avec des moyens expérimentaux plus adéquats. On pourrait même penser que la décroissance de G avec le temps d'irradiation ne serait attribuable qu'à cette circonstance, c'est-à-dire que pendant l'irradiation, la concentration du carmin d'indigo diminue de façon appréciable. Il serait toutefois difficile d'admettre que c'est la seule cause de variation de G : cette variation serait exceptionnellement grande (environ 20 % entre 1,8 et 0,3 $\times 10^{-4}$ M).

L'hypothèse de la concurrence serait d'ailleurs plausible même dans le cas des oxydations purement chimiques (par exemple, par $KMnO_4$) du carmin d'indigo, comme nous avons pu le vérifier.

En terminant, il nous est bien agréable de remercier ici, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu dédier à ce travail, MM. les Professeurs G. BOLLA et L. MALATESTA, aussi bien que M. M. HAÏSSINSKY, pour les conseils et discussions sur plusieurs points d'ordre théorique et expérimental.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple : *Discussion of the Faraday Society*, 1952, nº 12 (Radiation Chemistry).
(2) N. MILLER. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 79.
(3) M. J. DAY et G. STEIN. — *Nature* (1950), **166**, 146.
(4) R. E. PROCTOR et S. A. GOLDBLITH. — *Nucleonics* (1950), **7**, (2), 83.
(5) M. J. DAY et G. STEIN. — *Nucleonics* (1951), **8** (2), 34.
(6) M. G. ALDER et H. E. EYRING. — *Nucleonics* (1952), **10**, (4), 54.
(7) Voir, par contre, pour d'autres matières colorantes : G. STEIN. — *Discussion of the Faraday Society* (1952), nº 12, 229.
(8) H. J. KAUFFMANN. — *J. Am. Chem. Soc.* (1947), **69**, 899.
(9) T. J. HARDWICK. — *Can. J. Chem.* (1952), **30**, 17, 23.
(10) F. J. WELCHER. — *Organic analytical Reagents*, vol. IV, p. 505. New-York, Van Nostrand ed. (1948).
(11) KRAUS. — *Ber.* (1907), **40**, 2493.
(12) MARTINET. — *C. R.* (1921), **172**, 330.
(13) V. GRIGNARD. — *Traité de Chimie Organique*, vol. 19, p. 500. Paris, éd. Masson.

ERRATUM

Mme A. PRÉVOST-BERNAS

Agents de transfert et protection chimique contre les rayonnements

Journal de Chimie Physique **50,** N° 7-8 p. 445-46.

Page 445, 2e colonne, 8e ligne, au lieu de : Pan témoin obtenu en présence d'une concentration de cystéine... Lire : Pan obtenu en présence...

COLLOQUE C. N. R. S. — N° 53

Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques

(Suite et fin)

SOMMAIRE

LE SPECTRE INFRAROUGE ET L'ÉTUDE DE L'EAU DANS LES SOLIDES

I.

Introduction générale et position de la question

par Jean LECOMTE
(Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne)

Les spectres d'absorption et de réflexion infrarouges de composés solides contenant de l'eau fournissent des renseignements intéressants sur l'état physique de cette eau. On pouvait prévoir ce résultat en se rappelant que le spectre infrarouge constitue une technique assez simple pour étudier les liaisons inter- ou intramoléculaires. Par contre, les interprétations des spectres infrarouges restent encore assez peu satisfaisantes ou seulement esquissées en ce qui concerne la localisation spatiale des molécules d'eau. L'obtention des spectres d'absorption ou de réflexion infrarouges se présente comme assez facile avec les spectromètres enregistreurs, réalisés dans ces dernières années, et cette technique ne demande que des quantités très limitées de substances. Elles se trouvent encore réduites par l'utilisation du microscope à miroirs, qui permet d'obtenir d'excellents spectres d'absorption avec des cristaux de l'ordre du mm ou même de taille inférieure. Par transmission comme par réflexion, le recours aux radiations polarisées fournit, en particulier pour l'étude de l'eau dans les solides, des renseignements de premier plan. D'autre part, *la méthode des poudres*, qui a été appliquée largement au Laboratoire de Recherches physiques depuis une dizaine d'années, permet de mesurer sans difficulté les spectres d'absorption, même dans le cas extrêmement fréquent, où l'on ne possède pas les substances sous forme de cristaux de taille suffisante. Parmi les avantages de cette technique, rappelons que l'on peut ainsi étudier les composés sous l'état exact où ils se trouvent, ce qui semble particulièrement précieux dans le cas de composés solides contenant de l'eau. Par contre, malgré d'ingénieuses méthodes, il reste difficile de connaître l'absorption vraie en valeur absolue (perte par diffusion et effet de filtre de Christiansen) et, suivant une remarque de M. J. P. Mathieu, dans les régions où les substances présentent un pouvoir réflecteur élevé, la détermination précise des nombres d'ondes peut se trouver faussée en opérant sur les poudres.

Spectres d'absorption infrarouge de l'eau (liquide, solide ou à l'état de vapeur).

Avant de passer en revue les résultats obtenus, au moyen du spectre infrarouge, pour l'étude des solides contenant de l'eau, nous devons rappeler le fait essentiel que nous utiliserons fréquemment : *le spectre de l'eau se modifie considérablement suivant les liaisons qui existent entre les différentes molécules d'eau, dans des conditions physiques variées* — passage de l'état solide à l'état liquide ou à l'état de vapeur — modification de la température dans l'une de ces phases, surtout dans la phase liquide — dissolution soit dans des solvants inactifs non polaires, soit dans des solvants actifs qui formeront des associations moléculaires avec les molécules d'eau — dissolution dans l'eau de substances solides.

a) *Position des bandes d'absorption ou de réflexion de l'eau liquide.*

Un modèle moléculaire à trois masses, angulaire comme H_2O, possède trois vibrations fondamentales ν_1, ν_2, ν_3, avec la notation de Herzberg, toutes trois actives dans l'absorption et la diffusion représentées schématiquement dans la figure 1.



Fig. 1. — Modes de vibration d'un modèle triatomique angulaire.

Pour l'état liquide et l'état solide, on a été conduit à envisager aussi l'existence d'une rotation gênée ν_R et d'une translation gênée ν'_2, qui ne donneraient pas de bande d'absorption, dans le cas de molécules libres (fig. 2).



Fig. 2. — Schémas de la rotation gênée et de la translation gênée d'un modèle triatomique angulaire.

Il existe, comme on le sait, une très grande différence d'aspect entre les bandes d'absorption de l'eau liquide, qui se présentent comme larges et si mal définies que les nombres donnés par les divers auteurs varient dans des limites parfois assez grandes, et les bandes de l'eau à l'état de vapeur, qui possèdent une structure fine extrêmement compliquée, par suite

des états de rotation de la molécule (rotateur asymétrique), superposé à la vibration des atomes (article d'ensemble : J. LECOMTE, *Revue Scientifique*, 1944, **85**, 91-125). Nous indiquerons seulement la position du centre des bandes.

Voici, suivant FOX et MARTIN, l'interprétation des principales bandes d'absorption de l'eau dans le proche infrarouge, en fonction des vibrations fondamentales ν_1, ν_2, ν_3, le nombre d'ondes d'une bande étant représenté par :

$$n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3$$

n_3	n_2	n_1	Vapeur (obs.)	Liquide (obs. à 95° C)
1	0	0	3.756,5 cm^{-1}	3.453 cm^{-1}
0	0	1	1.595,5	1.640
1	0	1	5.332	5.155
1	1	0	7.253	6.993
1	1	1	8.807	8.547
1	2	0	10.613	10.309
1	2	1	12.151	11.834
1	3	1	13.831	13.514

NIELSEN a pu dégager, à l'état de vapeur, la vibration ν_1 vers 3.652 cm^{-1} de la bande ν_3, qui lui est en partie superposée. Mais ν_1, qui correspond à une forte raie RAMAN, n'apparaît pas dans le spectre de l'eau liquide, ni les vibrations $2\nu_3$, $4\nu_3$..., dont la symétrie est A_1 (moment électrique variant parallèlement à l'axe de symétrie de la molécule). Par contre, ν_3, $\nu_3 + \nu_1$, $3\nu_3$..., qui appartiennent au système B_1 de symétrie (variation du moment électrique perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule), correspondent à des bandes bien marquées.

Nous n'avons pas voulu allonger inutilement la liste des bandes de l'eau, car elle n'aurait pas d'utilité pour l'étude de l'eau dans les solides. Indiquons seulement que, sous une épaisseur qui va en croissant en se rapprochant du visible, on a observé, à l'état de vapeur, une série de bandes jusqu'à 17.495 cm^{-1} (analyse de MECKE et de ses collaborateurs) et, à l'état liquide, des bandes plus ou moins larges et diffuses vers 13.333 cm^{-1} (0,755 μ), 15.151 cm^{-1} (0.660 μ), et 16.666 cm^{-1} (0,600 μ) (COLLINS, LANGE et SCHUSTERIUS).

Suivant CURCIO et PETTY, pour une température de 20°, les coefficients d'absorption de l'eau, définis par la relation $I = I_0\, e^{-x\alpha}$ (I et I_0, intensité des radiations avant et après absorption ; x, épaisseur en cm) sont les suivants :

Bandes de :	0,76	0,97	1,19	1,45	1,94 μ
α	0,026	0,46	1,05	26	114,0

Les épaisseurs à utiliser sont respectivement de :

13	2	1	0,09	0,022 cm

Il faut mentionner d'autres bandes faibles de l'eau, dans lesquelles ELLIS a vu l'influence de la rotation gênée ν'_2. Cette interprétation hardie, à cette époque où les mesures directes étaient à peu près inexistantes, s'est trouvée confirmée par la suite. 5.751 cm^{-1} (1,79 μ) et 5.880 cm^{-1} (1,74 μ) s'indiqueraient respectivement comme $\nu_R + \nu_2 + \nu_1$ et $\nu_R + \nu_2 + \nu_3$. Explication analogue pour une bande vers 2,52 μ, considérée comme une combinaison $\nu_3 + \nu_R$ par COLLINS. D'autre part, une bande nette avec l'eau liquide et la glace, se place vers 4,7 μ et s'attribue à une combinaison telle que $\nu_2 + \nu_R$. Ces identifications se confirment par le fait que les bandes disparaissent à l'état de vapeur.

Cette fréquence hypothétique ν_R a été effectivement mesurée par CARTWRIGHT vers 20 μ (environ 500 cm^{-1}). Plus tard, M. SOHM a mis en évidence une allure beaucoup plus précise de l'absorption de l'eau liquide entre 10 et 27 μ : elle commence par croître fortement (comme pour l'état de vapeur), puis se manifestent une série de maxima séparés par environ 52 cm^{-1} en moyenne (fig. 3). Pour D_2O, on

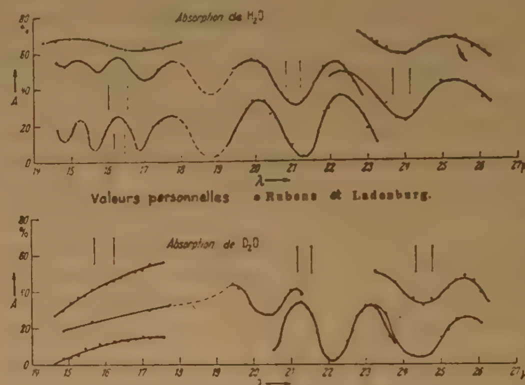


Fig. 3. — Absorption de H_2O et de D_2O (d'après M. SOHM).

retrouve une bande analogue déplacée vers de grandes longueurs d'ondes avec une équidistance approchée des maxima de seulement 41 cm^{-1}. Le rapport des deux nombres se rapproche beaucoup plus de 20 : 18 que de 2 : 1, ce qui indiquerait que la structure fine serait due à des combinaisons de ν_R avec une translation gênée du type ν'_2, plutôt qu'à des états discrets de rotation. Dans les très grandes longueurs d'ondes, CARTWRIGHT a également trouvé une absorption vers 60 μ, attribuable à une translation gênée.

Le spectre de réflexion de l'eau liquide a été beaucoup moins étudié que le spectre d'absorption, parce que, les pouvoirs réflecteurs restant très faibles (de l'ordre de quelques %), les mesures apparaissent infiniment plus difficiles, même en recourant à plusieurs réflexions successives (RUBENS et LADENBURG, ÅNGSTRÖM, GEHRTS, BRIEGER, WEINGEROFF,

etc... Suivant CENTENO : maximum à 3,07 et 6,20 μ ; minimum à 2,74, 5,85 et 10,9 μ). Les uns et les autres se reproduisent sensiblement dans la courbe de dispersion que l'on calcule, connaissant le pouvoir réflecteur et le coefficient d'extinction (CENTENO, fig. 4).

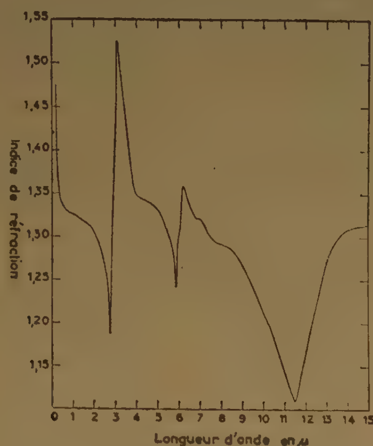


Fig. 4. — Courbe de dispersion de l'eau (d'après M. CENTENO).

Ces résultats, sur le spectre de vibration de l'eau, se complètent efficacement par l'effet RAMAN, pour lequel nous ne citerons que l'important travail de CROSS, BURNHAM et LEIGHTON.

b) *Variation du spectre de l'eau avec l'état physique (température, dissolution, etc...).*

Nous avons déjà donné un tableau dans lequel apparaissent les variations et les positions des bandes d'absorption de l'eau à l'état de vapeur. La glace a fait l'objet de diverses déterminations : SAUNDERS, BODE, PLYLER, WEINGEROFF, etc... On retrouve, dans l'ensemble, des bandes d'absorption analogues à celles de l'eau liquide, mais déplacées. Il y aurait même un effet de dichroïsme, suivant PLYLER.

Dès 1929, COLLINS signalait une variation, en position et en intensité, avec la température, dans les bandes de l'eau du proche infrarouge, et ce résultat a été confirmé par de nombreux travaux ultérieurs (STANSFELD, etc...). GANZ et d'autres expérimentateurs ont prolongé les mesures pour les bandes de 4,7 et de 6 μ. Voici quelques chiffres de FOX et MARTIN :

Eau (°C)	60°	19°	3°	— 9° (glace)
Bande de 3 μ.....	3.426	3.395	3.382	3.256 cm^{-1}
Eau (°C)	70°	21°	3°	— 7° (glace)
Bande de 4,7 μ ...	2.092	2.178	2.146	2.222 cm^{-1}
Eau (°C)	70°	20°	3°	— 8° (glace)
Bande de 6 μ.....	1.642	1.646	1.649	1.644 cm^{-1}

La bande de 3 μ, avec l'abaissement de la température, se déplace vers les plus basses fréquences. Il en est de même pour toutes les bandes où elle apparaît comme harmonique ou comme combinaison ; celle de 6 μ présente une très légère modification en sens contraire. Dans la bande de 4,7 μ, la rotation gênée devenant de plus en plus difficile, à mesure que la température décroît, la position résultante $\nu_2 + \nu_R$ émigre vers les plus grandes fréquences.

Dès 1937, ERRERA, BOSSCHIETER et ERRERA ; ERRERA et SACK ; ELLIS, KINSEY et ELLIS, etc... indiquent que lorsque l'on dissout l'eau dans un solvant non polaire, tel que le sulfure de carbone ou le tétrachlorure de carbone, on trouve un fort déplacement vers les plus grandes fréquences, de la région d'absorption de l'eau liquide, et deux maxima distincts à 3.614 et 3.705 cm^{-1}, se rapportant respectivement aux vibrations ν_1 et ν_3. Le premier est environ deux fois moins intense que le deuxième, ce qui est normal d'après la symétrie des vibrations. FOX et MARTIN donnent la figure 5 pour différentes

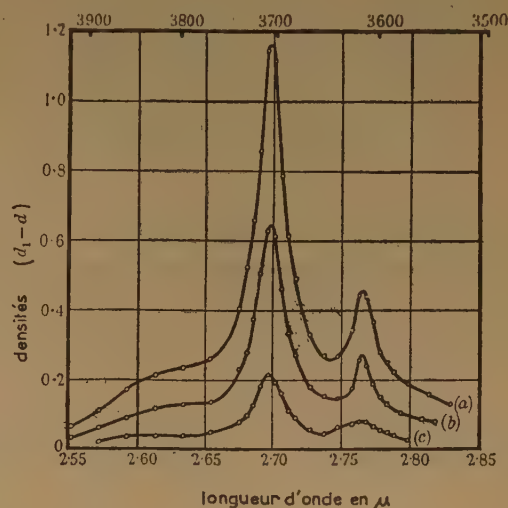


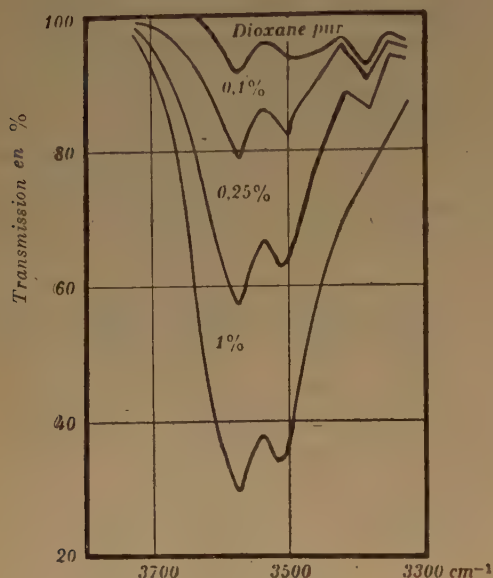
Fig. 5. — Absorption de l'eau dissoute dans le tétrachlorure de carbone (d'après J. J. FOX et A. E. MARTIN). Solutions dans le tétrachlorure de carbone à 18°3 C, saturées à 100 % (courbe *a*), à 54,7 % (courbe *b*), 18,2 % (courbe *c*). Les densités sont corrigées de l'absorption propre du solvant.

concentrations en eau, mais ils n'ont pas retrouvé la structure fine signalée par BORST, BUSWELL et RODEBUSH dans la même région. Etant donné la faible solubilité de l'eau, on doit utiliser des épaisseurs de 5 à 12 cm pour étudier la région de 3 μ et, dans le proche infrarouge, des cuves de l'ordre du mètre (ELLIS, KINSEY et ELLIS).

Dans des solvants actifs, le spectre de l'eau se modifie, avec un déplacement de la région d'absorp-

tion, vers les plus grandes fréquences, relativement à l'eau vapeur, ou en solution dans CS_2 ou CCl_4. L'effet varie avec le solvant : bande double avec l'acétone, simple avec la pyridine (BOSSCHIETER et ERRERA ; BOSSCHIETER, ERRERA et GASPART). Avec le dioxanne, dès la concentration de 0,1 %, apparaissent deux bandes distinctes à 3.515 et 3.575 cm^{-1}, avec un coefficient d'absorption molaire environ 100 fois plus élevé que celui qui correspond à la

La dissolution de substances dans l'eau déplace les maxima d'absorption ou de réflexion de l'eau. Des recherches étendues ont été faites par GANZ, sur les bandes de 0,70 à 0,90 μ, en fonction de la concentration et de la température, pour divers sels, principalement les chlorures alcalins et alcalino-terreux, quelques sels de sodium, des acides ou des bases. Comme on l'avait remarqué auparavant, l'effet varie beaucoup suivant que le composé dissous



Courbe 1, acétone pure, courbe 2, acétone + 0,25 % d'eau ; courbe 3, acétone + 1 % d'eau. Cuve de 0,05 ‰.

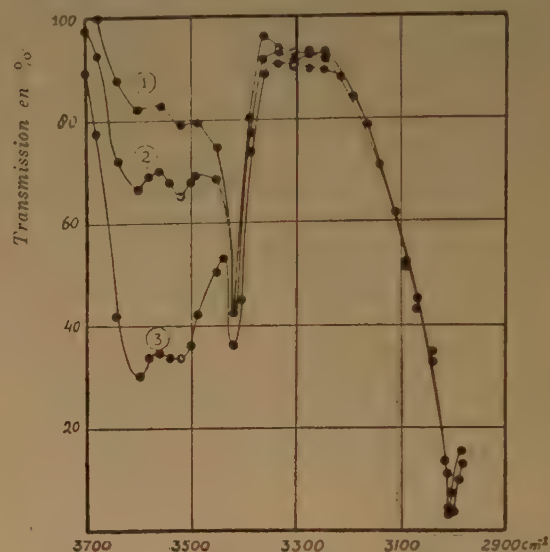


Fig. 6 et 6 *a*. — Transmission de l'eau dissoute dans l'acétone et le dioxanne (d'après J. ERRERA et collaborateurs).

solution dans CS_2 ou CCl_4 (fig. 6). Il y a formation d'interactions plus ou moins fortes entre l'eau et le solvant.

Un des cas les plus typiques se présente à propos de la dissolution d'hydracides dans l'eau. On observe la disparition des bandes correspondant à l'état gazeux et l'apparition de nouvelles bandes : par exemple pour ClH, vers 5,4 μ (considérée comme due

H
╲
à la formation d'une liaison O — HCl du genre
╱
H

hydrate, ClH n'étant pas dissocié, et vers 2,4 μ (qui serait due à l'ion hydrogène associé à la molécule d'eau). Ni l'eau, ni le gaz chlorhydrique ne possèdent de maximum en ces endroits (PLYLER ; PLYLER et BARR ; GORDY, PLYLER et WILLIAMS ; WILLIAMS et PLYLER). L'effet a aussi été étudié dans le proche infrarouge (FREYMANN et GUÉRON).

forme ou non des hydrates avec l'eau (ÅNGSTRÖM, COLLINS, GRANTHAM, etc.). Après BUSWELL, GORE, RODEBUSH, etc..., une des études les plus récentes est celle de D. WILLIAMS et W. MILLET (fig. 7). Le déplacement des maxima se fait généralement suivant le sens prévu.

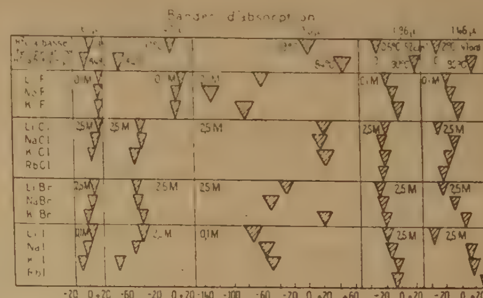


Fig. 7. — Déplacements des maxima d'absorption de solutions aqueuses (d'après D. WILLIAMS et W. MILLETT).

c) *Molécules isotopiques de l'eau.*

La découverte des isotopes de l'hydrogène, deutérium et tritium, ce dernier étant, comme on le sait, radioactif, conduit à la possibilité de molécules isotopiques de l'eau. Libby, dans un travail fort complet, a calculé les positions des fréquences fondamentales avec la même fonction potentielle que pour l'eau « légère ». Les valeurs du tableau correspondent à la vibration corrigée de l'anharmonicité des vibrations, c'est-à-dire représentant des nombres en cm^{-1}, plus grands que ceux que l'on mesure directement. On doit, en passant, remarquer que les constantes d'anharmonicité ne sont pas les mêmes pour les différentes molécules isotopiques.

	ν_3	ν_1	ν_2
H_2O	3.935,50	3.825,32	1.653,91
HDO	3.883,8	2.820,3	1.449,4
D_2O	2.883,79	2.758,06	1.210,25
DTO	2.830,7	2.357,1	1.117,9
T_2O	2.436,12	2.296,63	1.017,89
HTO	3.882,6	2.365,0	1.374,5

Pour les molécules dissymétriques, les deux vibrations ν_1 et ν_3 se présentent comme très séparées, comme si chaque liaison de l'oxygène avec l'un des isotopes de l'hydrogène agissait séparément. Il faut ajouter à ce tableau des bandes, dues à des vibrations ou translations gênées, qui se placent à de grandes longueurs d'onde et qui ont seulement été mesurées

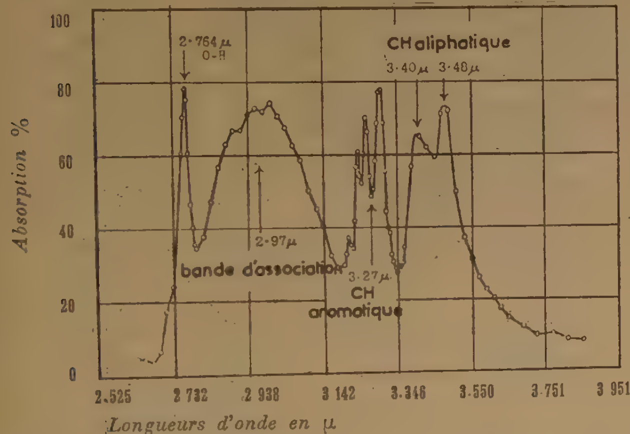


Fig. 8. — Absorption d'une couche de 1,3 mm d'alcool benzylique dissous dans le tétrachlorure de carbone (0,169 mol./lit) ; à 18° C (d'après J. J. Fox et A. E. Martin).

pour D_2O (voir ci-dessus). Dans l'étude de solides, contenant de l'eau lourde, nous devons faire attention à l'existence de la réaction $H_2O + D_2O \rightleftarrows 2\ HDO$, avec une constante d'équilibre voisine de 4. Il sera toujours impossible, même avec de l'eau lourde avec 99,7 % de D_2O, d'éviter totalement la formation de HDO et aussi on ne peut isoler cette dernière molécule. Nous aurons également à tenir compte des associations moléculaires possibles entre les molécules isotopiques, ce qui complique singulièrement le problème. Bien que les travaux se présentent comme infiniment moins nombreux que pour H_2O, on peut répéter, pour les molécules isotopiques, ce que nous avons dit pour l'eau. Ainsi, on a noté, pour l'eau lourde, l'augmentation des fréquences dans le passage liquide-vapeur (2.500 cm^{-1} environ à 2.666 et 2.784 cm^{-1}) ou, dans un solvant neutre CCl_4 (2.500 à 2.640 et 2.742 cm^{-1}), et l'influence des solvants actifs (acétone 2.610 cm^{-1}, dioxanne 2.360 cm^{-1}).

Nombres d'ondes 3100 3200 3300 3400 cm^{-1}
Xylénol novolac N°1
Xylénol novolac N°2
p.Amyl tertiaire phenol résol
α.Phényl-éthyl phénol novolac
Phenol novolac
Diphénylol propane novolac
p.octyl tertiaire phenol novolac
p.amyl tertiaire phenol novolac
p.amyl tertiaire phenol novolac

Fig. 9. — Position de la bande d'association OH, pour des résines phénolées (d'après H. W. Thompson).

D'ailleurs, les coefficients d'absorption, encore mal connus, semblent pour D_2O, assez inférieurs à ceux de H_2O. D'autre part, on a observé à 2.400 cm^{-1}, pour D_2O liquide, un maximum de réflexion. L'étude spectroscopique de l'eau lourde ou demi-lourde après avoir fait l'objet de divers travaux, il y a une quinzaine d'années (Ellis et Sorge, Freymann et coll., Shidei) n'a donné lieu par la suite qu'à de rares publications (Matossi et Bluscke). Il reste d'ailleurs beaucoup de problèmes à résoudre et l'on peut même être étonné qu'ils restent encore en suspens.

d) *Conclusion.*

Nous rappelons qu'il existe deux conceptions principales de la structure de l'eau. Dans l'une, on admet l'existence de polymères $(H_2O)_2$ ... $(H_2O)_n$, qui posséderaient des constantes différentes et, en particulier, un spectre infrarouge caractéristique : les variations, dans les proportions de ces hydrols, expliqueraient les changements dans les spectres (études dans le proche infrarouge de Jones et coll.). Dans l'autre, basée sur les études des rayons X, l'eau liquide, par exemple, conserverait une structure quasi-cristalline. Il n'existerait plus d'hydrols définis,

mais, dans le liquide, la répartition et l'orientation des molécules conserveraient un aspect analogue à celle d'un cristal.

Quelle que soit l'interprétation adoptée : à l'état de vapeur, ou en solution dans des solvants inactifs, il s'agit de molécules isolées.

Le déplacement des maxima pour l'eau en solution vis-à-vis de l'eau vapeur, tient à l'influence des molécules du solvant (très nombreuses en raison de la faible solubilité de l'eau). L'abaissement de tem-

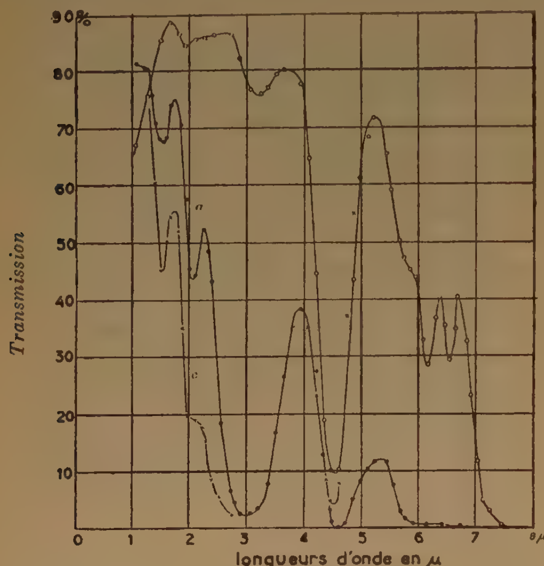


Fig. 10. — Transmission de l'anhydrite (clivage parallèle à c, sous 0,656 mm) (courbe b), et du gypse (clivage parallèle à b, sous 0,648 mm) (courbe a) (d'après W. W. Coblentz). La courbe c, relative au gypse (sous 2,57 mm), est due à Königsberger).

pérature (avec comme limite la formation de la glace) rend les agrégats plus compacts et la structure plus parfaite. D'autre part, la dissolution de substances dans l'eau modifie les associations entre les molécules d'eau en fonction de leur pouvoir polarisant (rapport de la charge au rayon ionique). A charge égale, les substances dissoutes produiront, dans l'arrangement du réseau, un effet perturbateur plus important pour les gros ions que pour les petits ions. L'effet de la dissolution se rapproche de celui de l'élévation de température. Les indications des pages qui précèdent montrent que *le spectre infrarouge permet immédiatement, par simple comparaison des positions des bandes avec celles de la vapeur ou du liquide, de savoir comment les molécules d'eau sont liées entre elles* et c'est ce résultat très important qui se transpose dans l'étude des cristaux.

Spectres d'absorption de substances contenant un ou plusieurs groupements hydroxyles.

Suivant de nombreuses recherches, dans le détail desquelles nous n'entrerons pas, le groupement OH

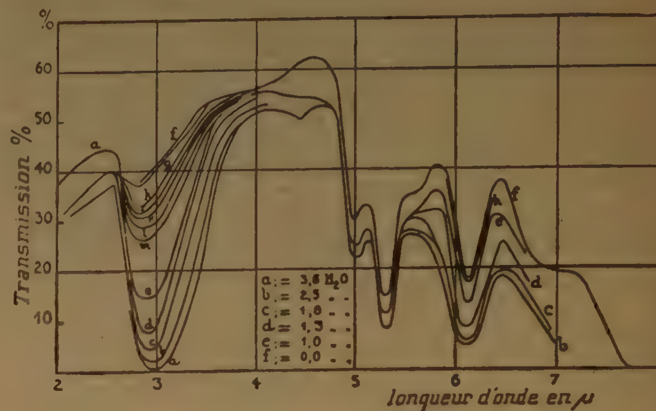


Fig. 11. — Déshydratation de l'opale (d'après W. W. Coblentz).

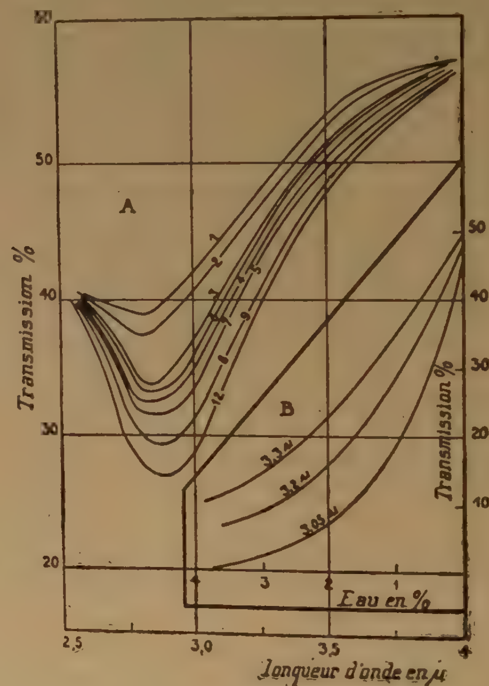


Fig. 12. — Réhydratation de l'opale (d'après W. W. Coblentz).

se traduit par deux bandes : l'une fine qui caractérise les molécules libres et l'autre large qui se rapporte aux molécules associées. Les vibrations fondamentales correspondantes se placent, suivant Fox et Martin, vers 2.769 μ (3.611 cm^{-1}) et 2,95 μ (3.380 cm^{-1}) (fig. 8). Les vibrations harmoniques, qui ont été

étudiées par de nombreux auteurs, en particulier à la Sorbonne par FREYMANN, BARCHEWITZ, NAHERNIAC, etc..., donnent lieu au même phénomène. A l'état solide, on observe aussi des déplacements de bandes qui indiquent les modifications dans l'association moléculaire (fig. 9).

Spectres d'absorption infrarouges de l'eau dans les solides.

Il existe deux techniques possibles : par réflexion ou par absorption. Dans le premier cas, les pouvoirs réflecteurs restent faibles, comme pour l'eau, et les maxima généralement mal définis. Avec la deuxième hypothèse, les régions des vibrations fondamentales donnent lieu à une absorption considérable (voir les coefficients d'absorption de l'eau). Il faudra donc généralement tailler des lamelles cristallines très minces, ce qui constitue une grosse difficulté (à ce point de vue, la méthode des poudres fournira des facilités. Revue sommaire par J. LECOMTE). Si l'on opère dans la région des harmoniques ou des bandes de combinaison, les résultats pourront être également intéressants, à condition de choisir, comme d'habitude, une dispersion suffisante du spectrographe.

Après des travaux anciens de KÖNIGSBERGER, MERRIT, ROSENTHAL, etc... (voir la bibliographie dans *Le Spectre infrarouge*, par J. LECOMTE, Paris, 1928), c'est W. W. COBLENTZ qui, dans ce domaine comme dans celui de la chimie organique, a fait vraiment œuvre de pionnier. Dès 1906, il étudiait le spectre d'absorption de plusieurs dizaines de substances contenant de *l'eau de cristallisation* et il en concluait que l'on retrouvait, en gros, les maxima de l'eau liquide, en particulier ceux de 3 et de 6 μ. Exemple : gypse et anhydrite (fig. 10). Par contre, si l'on passait à un composé tel que la brucite contenant de *l'eau de constitution*, c'est-à-dire que l'on ne peut pas faire partir sans démolir la substance, la bande de 6 μ disparaissait et celle de 3 μ subsistait. Dans ce cas, la formule chimique était bien $Mg(OH)_2$ et non MgO, H_2O. COBLENTZ a aussi essayé d'étudier la variation du spectre infrarouge avec la déshydratation progressive des substances. Pour certaines, on est gêné par le fait que l'échantillon prend généralement un aspect laiteux (cas du gypse) mais, pour des zéolites, comme l'opale, la déshydratation progressive fait diminuer l'intensité des bandes de l'eau, alors qu'une réhydratation conduit à une augmentation. Ces phénomènes semblent quantitatifs d'après les mesures de COBLENTZ (fig. 11 et 12).

Opérant par réflexion, Cl. SCHAEFFER et ses coll., M. SCHUBERT et BRIEGER, ont montré que le maximum de l'eau vers 3 μ se trouvait déplacé vers de plus grandes longueurs d'ondes dans le spectre de

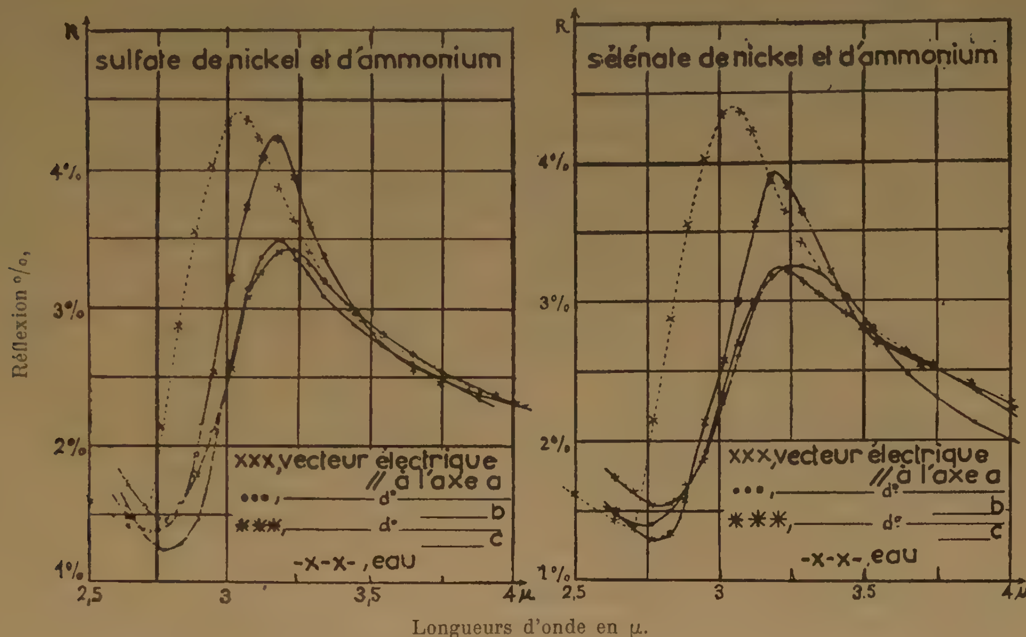


Fig. 13. — Réflexion du sulfate de nickel et d'ammonium et du sélénate de nickel et d'ammonium (d'après K. BRIEGER).

sulfates métalliques simples ou doubles. En lumière polarisée, on décèle des maxima différents suivant la position du vecteur électrique par rapport à l'axe (dans les cristaux uniaxes) ou aux axes optiques (dans les cristaux biaxes) (fig. 13). K. Brieger a obtenu, pour les aluns, dans la région de 6 μ, des maxima de réflexion en lumière naturelle, situés généralement de part et d'autre de celui de l'eau. Parfois, comme dans le cas des acides dicarboxyliques par Fichter, l'étude de l'eau représente un accessoire. C'est aussi le cas des excellents travaux par réflexion ou par transmission sur les silicates de Matossi et ses collaborateurs.

Les travaux qui suivent vont essayer :

a) *d'expliquer les résultats par la considération des vibrations des molécules d'eau et leurs forces de liaison entre elles ou avec le squelette du produit anhydre* ;

En 1931, entre le visible et 2 μ, Van Arkel et Fritzius comparaient, pour un certain nombre d'hydrates, le spectre d'absorption à celui de l'eau pure, et montraient aussi que, dans diverses substances, il ne s'agissait plus exactement d'eau. La dispersion utilisée par ces auteurs était trop faible pour pouvoir conclure dans bien des cas. C'est certainement J. W. Ellis qui, seul ou avec ses collaborateurs, a montré combien était féconde une étude sur le déplacement des bandes infrarouges de l'eau, non seulement dans les cristaux, mais dans les substances hydratées, dans le but de connaître l'état de liaison des molécules d'eau. Les auteurs disposaient d'un spectrographe à réseau, donnant une bonne dispersion dans la région de 3 μ, NaBr et $BaCl_2$ étant « transparents » dans la région étudiée, on peut comparer directement les résultats avec ceux de l'eau sous ses différentes formes (Lyon et Kinsey).

	Eau dans CCl_4 cm^{-1}	Eau liquide cm^{-1}	NaBr, 2 H_2O cm^{-1}	$BaCl_2$, 2 H_2O cm^{-1}	Glace cm^{-1}
ν_R		440-500			600
ν_A (polymère)		3.219 (3,105 μ)	3.229 (3,093 μ)	3.280 (3,048 μ)	3.136 (3,19 μ)
ν_1	3.614 (2,767 μ)	3.445 (2,90 μ)	3.380 (2,959 μ)		3.330 (3.003 μ)
ν_3	3.705 (2,699 μ)	3.780 (2,79 μ)	3.510 (2,849 μ)	3.450 (2,898 μ)	
$\nu_A + \nu_R$			3.725 ± 20 (2,670 — 2,699 μ)	3.775 (2,649 μ)	
$\nu_1 + \nu_R$			3.825 ± 20 (2,631 — 2,605 μ)	3.839 (2,604 μ)	
$\nu_3 + \nu_R$		3.976 (2,515 μ)	3.934 (2,542 μ)	4.002 (2,498 μ)	

b) *de placer les molécules d'eau, en s'aidant des résultats précédents et en les complétant par des études en lumière polarisée.*

a) Nous exprimions, dès 1928, dans notre ouvrage sur le spectre infrarouge (p. 194), l'idée nouvelle que les différentes molécules d'eau pourraient correspondre à des bandes d'absorption distinctes. Nos moyens de travail, à cette époque, ne nous permettaient pas de faire des mesures précises pour vérifier cette hypothèse, que plusieurs auteurs allaient proposer par la suite, indépendamment les uns des autres. Nous notions aussi que, malgré l'opacité considérable de l'eau liquide dans l'infrarouge, les mesures restaient possibles avec des composés contenant beaucoup de molécules d'eau. On en déduit que l'absorption ne se présente pas comme un effet additif et que, d'autre part, l'eau de cristallisation doit être parfois beaucoup moins absorbante qu'à l'état liquide. Jusqu'à présent, à notre connaissance, ces remarques n'ont pas été beaucoup exploitées.

Ces chiffres indiquent que nous avons affaire à de l'eau à peine plus liée que l'eau ordinaire, la liaison croissant du bromure de sodium au chlorure de baryum. Certaines bandes sont interprétées comme des combinaisons avec ν_R (rotation gênée).

Avec le béryl, il existe deux bandes à 2,710 μ (3.690 cm^{-1}) et 2,780 μ (3.598 cm^{-1}), qui reproduisent presque exactement celles de l'eau dans le tétrachlorure de carbone (3.705 et 3.614 cm^{-1}) (fig. 14). Il s'agit donc d'eau monomère, en solution solide, le béryl agissant comme solvant inactif. La structure du béryl se compose d'anneaux de six tétraèdres (silice-oxygène), reliés entre eux par les atomes de béryllium ou d'aluminium et ne laissant pas de place à une liaison pour le groupe OH.

Dans le mica, il s'agit d'une très forte bande à 2,747 μ (3.641 cm^{-1}), qui correspond à un groupement OH libre (comme pour le phénol dissous dans CCl_4). Cette même bande également très intense se retrouve dans la topaze ; mais ce minéral contient aussi de l'eau qui n'est plus monomère comme dans le béryl.

Dans la région comprise entre 1,3 et 2 μ, L. PASSERINI a donné les spectres d'une trentaine de sels hydratés. Il conclut que les bandes mesurées rappellent celles de l'eau, mais se déplacent entre les positions extrêmes données par l'eau-vapeur et l'eau-solide (glace). La précision indiquée pour les longueurs d'onde de ces bandes ne correspond pas à la largeur des maxima, et l'auteur a recherché une liaison illusoire entre leurs emplacements et le

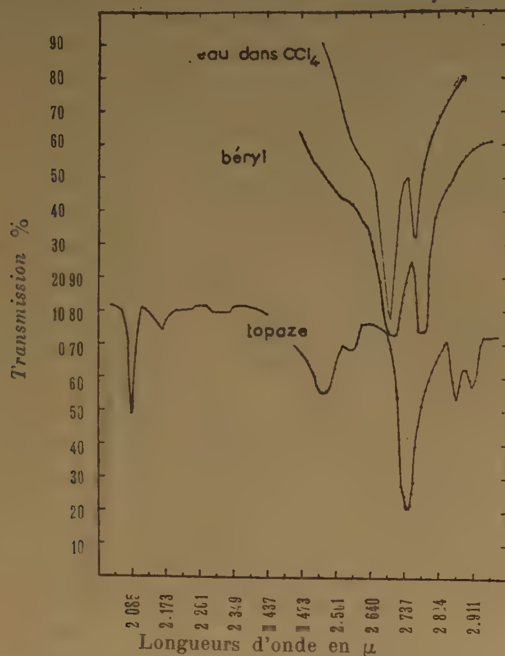


Fig. 14. — Transmission de silicates et d'eau dissoute dans le tétrachlorure de carbone (d'après W. LYON et E. L. KINSEY).

nombre des molécules d'eau d'un composé déterminé ; mais le mémoire rend bien compte des modifications spectrales apparaissant lorsqu'on passe d'un hydrate à un autre.

C'est la même idée de rechercher les variations en position des bandes de l'eau dans divers cristaux, mais en les rattachant à une possibilité de liaison modifiée, qui a présidé au Diplôme d'Etudes Supérieures de Mlle LOUISFERT, au Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne. Le spectrographe à prisme de verre ne permettait pas l'étude des vibrations fondamentales vers 3 μ, et la région comprise entre le visible et 2,5 μ a été mise seule à profit, bien que tout le spectre eût été intéressant. Les résultats les plus nets concernent le premier harmonique entre 1,38 et 1,50 μ environ, et la bande de combinaison entre 1,87 et 1,95 μ. Moins l'eau est liée, et plus la longueur d'onde des maxima est faible.

Les zéolites, conformément aux conclusions généralement admises, contiennent de l'eau presque libre. L'analcime (1,38 à 1,43 μ) (*) et le mésotype (1,44-1,45 μ) donnent des bandes voisines de celles de l'eau vapeur. Mais il existe très probablement une faible quantité d'eau plus liée, qui se traduit par des bandes vers 1,51 μ. Avec le béryl, les positions des maxima, mesurées entre 1,40 et 1,41 μ, indiquent une eau très libre, voisine de l'eau monomère, en rendant les conclusions du travail indiqué ci-dessus. Le recours à un spectrographe à réseau a permis de mettre en évidence cinq composantes, indiquant une structure rotationnelle possible.

La heulandite et l'apophyllite, avec des bandes variant de 1,43 à 1,47 μ, suivant des conditions expérimentales, indiquent une eau assez liée, intermédiaire entre les deux espèces d'eau de l'analcime et du mésotype. L'étude de la topaze confirme les conclusions données par KINSEY et LYON — oxhydriles liés aux atomes d'aluminium.

Le mica, suivant la structure de PAULING, possède des groupements OH presque libres (1,39-1,40 μ) mais aurait, en plus, une petite quantité d'eau fortement liée (1,47-1,51 μ).

Les sulfates confirment la possibilité de suivre la liaison plus ou moins forte de l'eau :

SO_4Zn, 7 H_2O	1,47 à 1,50 μ
SO_4Cu, 5 H_2O	1,37 à 1,41 μ et 1,44 à 1,47 μ
SO_4Cd, 8/3 H_2O	1,47 à 1,52 μ

On remarque, qu'en accord avec les considérations chimiques, il existe dans SO_4Cu, 5 H_2O deux espèces différentes d'eau, qui se traduisent par des bandes différentes.

Les aluns ont donné lieu, dans le proche infrarouge, à des recherches de SEICHI. En se basant sur la classification suivante : OH monomère, 2,75 μ (3.636 cm^{-1}), dimère (liaison hydrogène), 2,85 μ (3.508 cm^{-1}), polymères, 2,95 μ (3.389 cm^{-1}), avec extension possible à 3,2 μ (3.225 cm^{-1}), KELLER et PICKETT ont examiné les spectres de différents minéraux du type argile (groupe du kaolin, de la montmorillonite, de l'illite, etc...). Les conclusions sont en accord avec les résultats des rayons X sur la distance des atomes d'oxygène. Dans un autre travail, les mêmes auteurs ont noté l'existence de bandes OH pour différentes variétés d'opale (molécules d'eau), pour la muscovite (bandes OH libres), mais les couches utilisées n'ont pas donné de beaux spectres.

L'examen de la brucite avait conduit E. K. PLYLER à trouver, à côté du maximum principal à 2,48 μ, d'autres maxima plus faibles à 2,40 ; 2,30 ; 2,14 μ qu'il attribue à l'existence des isotopes Mg^{24}, Mg^{25},

(*) Les positions extrêmes que nous donnons correspondent à des résultats obtenus avec différentes orientations du plan de polarisation des radiations incidentes.

Mg^{26}. La bande de 2,14 μ correspondrait à Mg^{28} qui n'a jamais été indiqué ; par contre, Mg^{24}, isotope le plus abondant, s'accorde bien avec la composante de beaucoup la plus intense.

Comme suite aux travaux d'Ellis et de ses coll., l'école japonaise a repris ces dernières années la question de l'eau contenue dans les solides. Matumura a mesuré les positions des bandes d'absorption pour une dizaine de sulfates hydratés simples ou doubles, et a calculé, dans l'hypothèse d'un angle valenciel de 95 ou de 105°, la position des bandes d'absorption de l'eau en fonction de la distance O-H.

L'infrarouge permet aussi d'obtenir des indications sur la manière dont l'eau est contenue dans les solides, quand il ne s'agit nettement ni d'eau de cristallisation, ni d'eau de constitution. Ainsi, la plasticité du sel gemme et sa résistance au clivage augmentent beaucoup quand on le met en contact avec l'eau pendant un temps court. Par exemple, on peut enrouler autour du doigt une lame de sel gemme de 1 à 2 mm d'épaisseur environ, si cette opération se fait sous un robinet d'eau ouvert. R. B. Barnes a montré que l'absorption à 3 μ d'un cristal ainsi traité provenait de l'eau, qu'il avait absorbée, et que cette absorption augmentait avec l'épaisseur traversée. Il s'agit donc d'un effet dans la masse, et non simplement d'une action superficielle par absorption de l'eau à travers les fentes de la surface.

La spectrométrie infrarouge a fourni d'intéressants résultats pour l'étude des bandes d'absorption d'hydrogels. Suivant Buswell, Krebs et Rodebush, l'intensité de la bande de 3,2 μ de la gélatine est en relation avec la quantité d'eau liée (effet réversible après chauffage à 65° C et réhydratation). Dans la montmorillonite (à base de Na^+), il existe deux bandes vers 3 et 2,75 μ, correspondant à deux types d'eau. La première, en effet, diminue avec le chauffage beaucoup plus rapidement que la deuxième et représente probablement des groupements OH liés.

Un examen ultérieur par Buswell et Dudenbostel, dans la région de 3 μ, d'autres montmorillonites, a montré que leur comportement variait considérablement suivant le cation dans des conditions expérimentales analogues. Avec Ca^{++} et Mg^{++}, il y a incorporation d'une quantité importante d'eau. Elle diminue avec Li^+, K^+ et Ba^{++}, où l'hydratation se présente encore comme très notable. Viennent ensuite H^+ et Na^+, où l'effet est beaucoup moindre, et enfin NH_4^+ où elle se présente comme pratiquement nulle. Ce classement s'accorde, en gros, avec celui d'Hendricks obtenu par analyse thermique et au moyen des rayons X. Avec ces produits, le remplacement partiel de OH par un radical phosphate montre la diminution de la bande de 2,75 μ (OH non liés), ce qui confirme l'interprétation donnée.

D'après Ellis et Bath, la gélatine ayant absorbé de l'eau donne une bande à 1,44 μ : cette position montre qu'il s'agit, pour la plus grande part, de molécules d'eau liée. Le fait que la bande de 1,79 μ, attribuée à une combinaison ($\nu_1 + \nu_3 + \nu_R$), était mieux marquée que la précédente, tendrait à prouver que les rotations des molécules d'eau sont moins grandes que pour le cas de l'eau pure. Des considérations analogues se déduisent pour l'emploi d'eau « lourde » à la place d'eau « légère ». On doit seulement signaler que l'oscillation NH de la gélatine vers 1,50 μ, notablement affaiblie par l'addition de H_2O, disparaît complètement avec D_2O.

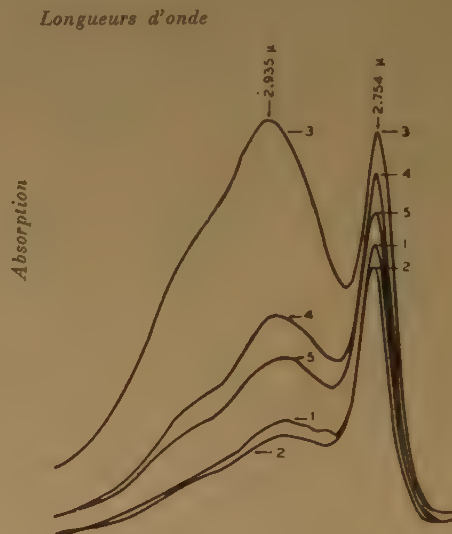


Fig. 15. — Montmorillonite. Courbe 1, film séché à 100° C pendant 36 heures ; courbe 2, film séché à 100° C pendant 6 heures supplémentaires ; courbe 3, air saturé avec de la vapeur d'eau à 26° après 5 heures de passage à travers la cuve ; courbe 4, film séché à 110° C pendant 6 heures ; courbe 5, film séché à 110° C pendant 24 heures supplémentaires (d'après A. M. Buswell, K. Krebs et W. H. Rodebush).

Dans un article récent, Pimentel et coll. ont étudié la variation du spectre de l'eau lourde, adsorbée par des gels de silice, dans le domaine de 0,35 à 1,82 v_m (le symbole v_m indique la quantité calculée d'eau nécessaire pour former une couche monomoléculaire, en utilisant une aire spécifique de 10,6 Å² pour D_2O). Au cours du temps, l'absorption dans la région de 2.500 cm^{-1} décroît, en même temps qu'une nouvelle opacité se manifeste entre 3.240 et 3.650 cm^{-1}, indiquant un échange entre D_2O et H_2O.

Des auteurs russes, Yoroslavskii et Terenin ont suivi, sur du silicagel, l'affaiblissement progressif des bandes OH, par adsorption progressive de vapeurs de benzène ou de toluène, d'aniline (formation d'une

liaison O—H...N), de phénol. Dans ce dernier cas, les bandes caractérisant la liaison OH du silicagel s'affaiblissent moins rapidement qu'avec l'aniline et, par contre, la bande OH du phénol indique une tendance à l'association avec la teneur croissante. Ce résultat indique que les deux espèces d'oxhydriles ne semblent réagir l'une sur l'autre.

En conformité avec les travaux de SPONSLER, BATH et ELLIS, les molécules d'eau, incorporées à la gélatine et aux protéines, suivant TSUBOI, peuvent se classer en deux catégories, l'une rattachée à la chaîne principale et l'autre aux groupes polaires des ramifications. On pourrait schématiser les liaisons par les types suivants : OH...X I, X—H...O—H II. Dans le premier cas, l'un des oxhydriles de la molécule est perturbé, l'autre restant libre, ce qui permet de prévoir deux bandes bien distinctes, à 2,7 et 2,85 μ, tandis que, si les deux oxhydriles se trouvent perturbés (2e type), on n'observe qu'une seule bande se rattachant à deux vibrations symétriques et antisymétriques de l'édifice angulaire HOH, dont les nombres d'ondes se présentent comme assez voisins : par exemple vers 2,8 μ. Une application faite à l' « amilan » (polycapramide) et à d'autres peptides semble indiquer que les liaisons du 1er type — par exemple avec l'oxygène de la liaison carboxyle comme accepteur — conduisent à des bandes plus fortes et sont plus à considérer que les liaisons du 2e type comme par exemple une liaison NH...O, en raison des migrations d'électrons de NH vers O dans la liaison peptidique.

Une communication personnelle de Mlle CHEVET a trait à l'étude des produits commerciaux tels que « actigel » et « lévillite », pour déterminer les modifications qui se produisent dans la liaison des groupes OH sous l'action du chauffage prolongé de la substance, le spectre étant enregistré après refroidissement. Une bande caractéristique de la liaison OH libre, très étroite, apparaît à 2,65 μ (3.770 cm^{-1}) pour des produits chauffés entre 350 et 800° C (cette bande, pour des raisons inconnues, est déplacée relativement à la valeur « normale » 2,74 μ (3.650 cm^{-1}) des OH libres). En même temps, pour des températures inférieures à 100° C, les bandes correspondant à OH associé, vers 2,90 μ (3.450 cm^{-1}) et 6,16 μ (1.623 cm^{-1}) diminuent en intensité sans déplacement appréciable. On s'explique bien l'existence d'eau liquide, retenue par adsorption (OH associé), quant à l'autre type de bandes, on pourrait penser qu'une liaison OH d'une molécule d'eau serait liée à l'oxygène d'une molécule de silice, l'autre liaison OH restant libre, comme dans un schéma donné plus haut.

b) Les considérations précédentes fournissent des indications sur les liaisons : soit entre les molécules d'eau, soit entre les molécules d'eau et les autres atomes de la molécule. De cette manière, le spectre infrarouge peut aider à déterminer la structure, puisque par diverses formules, les distances entre les atomes se relient aux forces de liaison. C'est ce que l'on peut appeler une *méthode indirecte.*

Une méthode directe, qui a déjà donné de bons résultats dans de nombreux cas, consiste à utiliser des radiations polarisées ou à recourir à des lames orientées. Nous rappelons que, pour donner naissance à une bande d'absorption infrarouge, le moment électrique doit varier. L'on admet, en première approximation, que certaines bandes d'absorption sont produites par des vibrations entre deux atomes ou deux groupements assimilables à des points matériels. Si dans la direction d'observation, le moment électrique produit par cette vibration possède une composante, la bande d'absorption correspondante apparaît et elle manquera dans le cas contraire. Egalement, l'étude de la variation de l'intensité des bandes caractéristiques d'un groupement donnera des indications sur leur emplacement spatial.

En 1938, sur un cristal de sucrose, ELLIS et BATH ont montré, au moyen des bandes de 1,44 et 0,98 μ, caractérisant les groupements OH non perturbés, que ceux-ci sont dans une proportion double dans la direction de l'axe *b* relativement à l'axe *c*. De même, pour les bandes de 1,51 et 1,58 μ, attribuables aux groupements OH perturbés, la première seule présente une intensité plus grande quand le vecteur électrique vibre parallèlement à *b*, alors que le deuxième ne varie pas si le vecteur vibre parallèlement à *b* ou *c* (voir aussi GLATT et ELLIS ; GLATT, WEBBER, SEAMAN et ELLIS). En 1950, ELLIS et ses collaborateurs ont été à même, par cette méthode, de montrer que les atomes d'hydrogène peuvent ne pas se trouver sur la ligne qui joint deux atomes d'oxygène. De même, avec un paquet de fibres de ramie, suivant que le vecteur électrique était parallèle ou perpendiculaire aux fibres, la bande de 1,54 μ (due à des groupements OH perturbés) apparaît ou disparaît. Cette bande ne se retrouve pas dans des échantillons mercerisés, ce qui indique un réarrangement des liaisons hydrogène.

Un des exemples les plus spectaculaires de cette méthode a été donné par YEOU TA (1940) dans le cas de la brucite. Une lame, taillée parallèlement au plan de clivage, normalement à l'axe principal, sous une incidence de 40°, par exemple, présente à 7.142 cm^{-1} (1,40 μ) une bande d'absorption, dont l'intensité décroît avec l'incidence, jusqu'à disparaître entièrement lorsque la lame devient normale au faisceau. On vérifie, en polarisant rectilignement les radiations, que l'absorption a lieu seulement si le vecteur électrique prend une composante parallèle à l'axe principal du cristal. Cette expérience indique que la

liaison OH, responsable de la bande d'absorption, vibre le long de l'axe principal de la brucite. La position observée montre qu'il s'agit d'une vibration de valence OH non perturbée. Nous avons constaté un phénomène analogue dans la région de 1.150 cm $^{-1}$ correspondant à la déformation du groupement OH. Une lame épaisse de plusieurs dixièmes de mm,

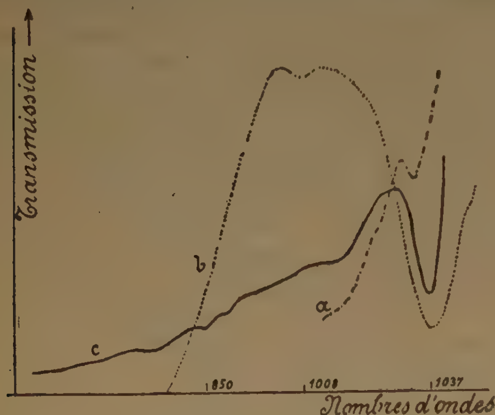


Fig. 16. — Transmission de la brucite : Courbe *c*, en poudre (couche très mince). Courbe *a*, en lamelle (épaisseur 0,7 mm environ). Courbe *b* (magnésie hydratée en poudre). (D'après Cl. Duval, R. Freymann et J. Lecomte.)

également perpendiculaire à l'axe du cristal, n'a donné lieu à aucune absorption si elle se trouvait, comme précédemment, perpendiculaire au faisceau. En opérant sur une couche de poudre, de l'ordre du centième de mm, la bande réapparaît. En effet, dans ce cas, les orientations des groupements OH sont quelconques, et il se produit un moment électrique non nul dans la direction de l'observation (fig. 16).

Afin d'essayer de placer les atomes d'hydrogène des groupements OH dans la muscovite, Tsuboï mesure à 2,75 μ (maximum correspondant aux OH libres), la transmission en lumière polarisée, pour différents azimuths φ du plan de polarisation avec la direction de l'axe *a*, d'une part pour une incidence normale, d'autre part pour diverses incidences obliques θ. On peut ainsi dresser un tableau des coefficients d'absorption K, pour divers azimuths φ, en fonction de l'angle ψ que fait le vecteur électrique avec le plan de clivage, et construire une surface S_1 à trois dimensions représentant l'absorption en fonction de la direction du vecteur électrique. D'autre part, connaissant la structure de la muscovite, déterminée par les rayons X, si on lui incorpore des atomes d'hydrogène, en choisissant une direction des liaisons OH, on peut calculer une nouvelle surface S_2, à trois dimensions, que l'on rend comparable à S_1 par un choix convenable des coordonnées unitaires. On compare les sections principales de S_1 et de différentes surfaces S_2 (calculées pour des orientations variables des liaisons OH), et la concordance des deux résultats doit pouvoir, théoriquement, conduire à choisir l'emplacement dans l'espace des atomes d'hydrogène. Il serait seulement nécessaire de contrôler si cette ingénieuse méthode offre une précision suffisante, les nombres servant à la construction de la surface S_1 ne variant que dans des limites relativement étroites, pour certaines orientations du cristal, lorsqu'on change l'incidence θ.

II

Quelques déterminations expérimentales

par Cl. DUVAL et J. LECOMTE
(Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne)

Dans les pages qui précèdent, nous avons tenté de donner un résumé des recherches poursuivies, au moyen du spectre infrarouge, sur l'eau dans les solides ; on peut se rendre compte que, somme toute, les études sérieuses restent peu nombreuses. Il nous semble utile d'en indiquer brièvement les raisons.

1) Pour la région comprise entre 2,5 et 3,5 μ environ, dans laquelle se placent, comme on l'a vu, les vibrations fondamentales des groupements OH, seul un équipement spécial : prisme de fluorure de lithium (assez coûteux) ou réseau, peut donner satisfaction. Il faut exclure les prismes courants : chlorure de sodium, verre, quartz. Entre le visible et 2,5 μ environ, seuls les réseaux donnent des résultats satisfaisants, bien que les prismes en fluorure de lithium, ou en verre, soient parfois utilisables.

2) Une difficulté provient aussi de l'absorption par la vapeur d'eau atmosphérique qui, comme on le sait, arrive à se superposer complètement au spectre à étudier, principalement dans le cas des OH libres. Le recours à des spectrographes à double faisceau permettrait seul d'éviter ces inconvénients fâcheux car, en raison de l'absorption énorme de la

vapeur d'eau vers 2,6-3 μ, un dessèchement de l'air, dans l'intérieur du spectrographe, ne représente qu'un palliatif peu satisfaisant.

3) Enfin, l'application de la technique infrarouge à des fins industrielles a surtout été poussée dans le domaine de la chimie organique, et un problème de chimie minérale, comme celui qui nous occupe, ainsi qu'on l'a vu, n'intéresse encore qu'un petit nombre de chercheurs.

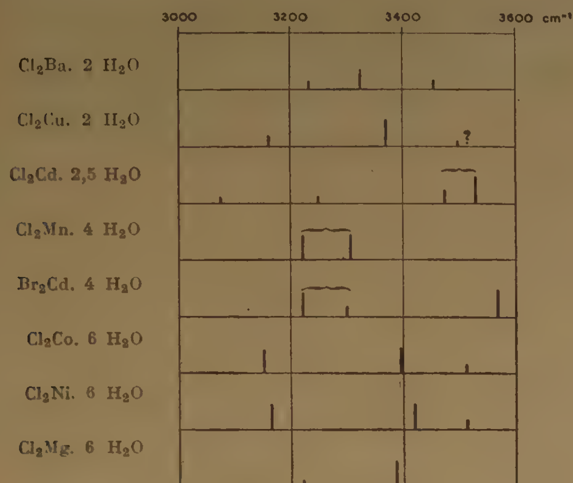


Fig. 17. — Positions et intensités des maxima d'absorption de chlorures et de bromures métalliques diversement hydratés, à l'état de poudre (d'après Cl. Duval et J. Lecomte).

Nous avons donc été tentés d'obtenir un certain nombre de résultats expérimentaux nouveaux, et nous pensons continuer dans cette voie, ayant reconnu, depuis longtemps, que des déductions hâtives sur un petit nombre de mesures conduisent à des erreurs. Nous avons surtout utilisé un spectrographe Perkin-Elmer 12 C, muni d'un prisme de fluorure de lithium ou de chlorure de sodium et éventuellement, entre le visible et 2 μ environ, un spectrographe équipé avec un réseau original de Rowland à 500 traits au mm et une cellule au sulfure de plomb.

A) — Dérivés halogénés hydratés.

Comme on le sait, les chlorures, bromures et iodures métalliques ne possèdent pas de bandes d'absorption propres dans la région étudiée et, par conséquent, les maxima observés proviennent uniquement de la présence des molécules d'eau. Nous avons utilisé la méthode des poudres.

En appliquant les considérations développées dans la première partie, on peut mettre en évidence plusieurs familles de molécules d'eau : les bandes vers 3.220-3.230 cm^{-1}, d'une part, et 3.310-3.324 cm^{-1}, d'autre part, concernent des molécules d'eau moyennement liées (Cl_2Ca, 4 H_2O - Br_2Cd, 4 H_2O - Cl_2Ba, 2 H_2O - Cl_2Sr, H_2O). Les maxima bien marqués vers 3.150-3.165 cm^{-1} (Cl_2Co, 6 H_2O - Cl_2Ni, 6 H_2O - Cl_2Cu, 2 H_2O) correspondent à une eau très liée et, au contraire, les bandes possédant des nombres d'ondes supérieures à 3.370 cm^{-1} environ indiquent la présence d'eau de moins en moins liée, à mesure que les nombres d'ondes augmentent. Mais, dans aucun cas, on ne rencontre de l'eau « monomère » ou « zéolitique » par exemple (fig. 17).

B) — Etude des produits obtenus en traitant un sel de cuivre par une base.

On lit, dans les traités de chimie, que l'on obtient l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ en traitant par une base un sel soluble de cuivre. En réalité, la question apparaît, après utilisation du spectre infrarouge, bien plus complexe qu'on pouvait l'imaginer. Sous notre direction commune, Mlle Christiane Ott a enregistré les spectres infrarouges d'une vingtaine de précipités et elle a étudié simultanément l'effet du

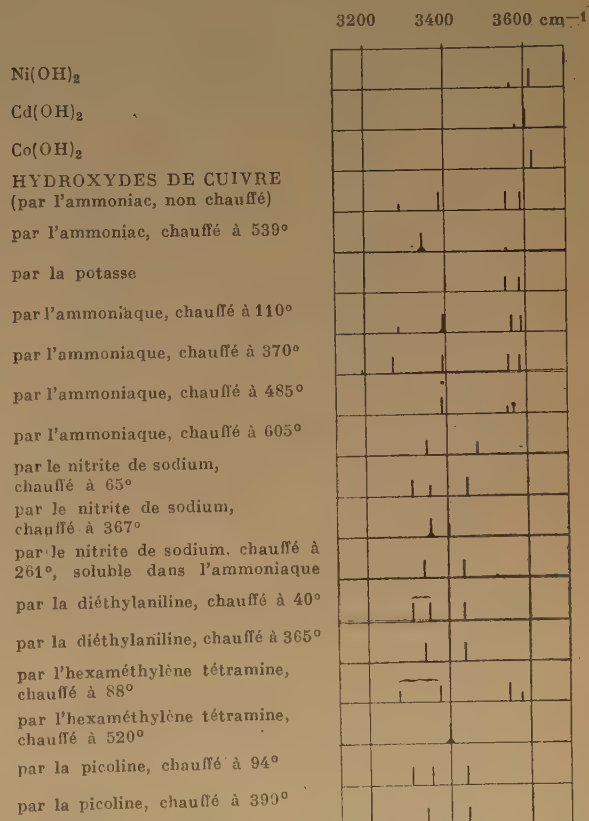


Fig. 18. — Positions et intensités des maxima d'absorption de produits obtenus en traitant, par une base, un sel soluble de cuivre, avec ou sans traitement thermique. Spectres de poudres (D'après Mlle Christiane Ott).

chauffage sur eux au moyen de la thermobalance. De cette manière, chaque produit possède des caractéristiques bien définies (fig. 18). On peut classer les bandes en trois régions :

— nombres d'ondes supérieurs à 3.500 cm^{-1} : caractérisation de groupements OH libres.
— nombres d'ondes entre 3.340 et 3.450 cm^{-1} : caractérisation des molécules H_2O moyennement liées (moins liées que dans les dérivés halogénés précédents).
— nombres d'ondes inférieurs à 3.340 cm^{-1} : groupements OH associés (ou éventuellement des molécules d'eau très liées).

Préparation des produits au moyen de :	Traitement thermique du précipité :	Le spectre infrarouge indique la présence :
Ammoniaque	chauffage à 595° C	*OH libres + OH associés*
Potasse	pas de chauffage	*OH libres + eau*
Ammoniaque	chauffage à 110, 370, 415° C	*OH libres + OH associés + eau*
Ammoniac	pas de chauffage	—
Urotropine	chauffage à 88° C	—
Nitrite de sodium	non chauffé ou chauffé à 65° C	*OH associés + eau*
Picoline	chauffage à 39 et 94° C	—
Diéthylaniline	chauffage à 40° C	—
Ammoniac	chauffage à 539° C	*eau*
Nitrite de sodium	chauffage à 361° C	—
Nitrite de sodium + ammoniaque	chauffage à 387° C	—
Urotropine	chauffage à 520° C	—
Diéthylaniline	chauffage à 368° C	—

Avec les formules chimiques actuelles, qui se montrent insuffisantes pour rendre compte de tous les phénomènes observés, on aura le groupement $Cu(OH)_2$, s'il contient des OH, et $CuO,n(H_2O)$, dès que les molécules d'eau apparaissent. On peut

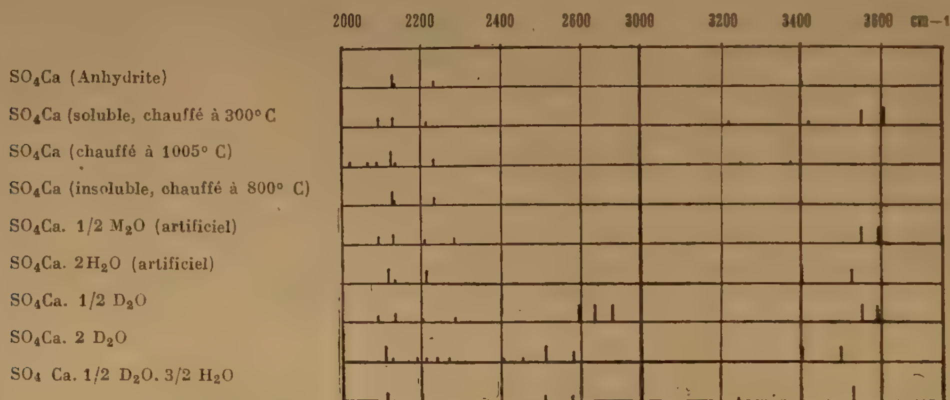


Fig. 19. — Positions et intensités des maxima d'absorption de divers sulfates de calcium, en poudre, sous différents degrés d'hydratation (d'après Mlle Claude Pain).

noter, en passant, que pour certains composés, le spectre de l'eau présente une seule bande et, pour d'autres, deux bandes bien séparées. L'infrarouge permet très facilement de suivre l'effet du chauffage. Les échantillons d'hydroxyde de nickel, de cobalt et de cadmium, ayant seulement une bande vers 3.605-3.620 cm^{-1}, répondent aux formules $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ et $Cd(OH)_2$.

C) — **Sulfates de calcium.**

On sait, depuis longtemps, que des traitements thermiques changent les propriétés chimiques des sulfates de calcium, non seulement en modifiant le nombre des molécules d'eau, mais en agissant sur la structure. Mlle Claude Pain, sous notre direction commune, a étudié, à l'état de poudre, les spectres infrarouges d'un certain nombre de ces sulfates contrôlés à l'aide de la thermobalance. Les bandes d'absorption se rapportent au groupement SO_4 (région de 2.000-2.300 cm^{-1}), à l'eau ou à l'eau lourde, dans leurs régions caractéristiques respectives (2.500-2.700 et 3.200-3.600 cm^{-1}) (fig. 19).

L'anhydrite, comme le sulfate de calcium — chauffé à 800° C dit insoluble, ou chauffé à 1.005° C — donne deux bandes voisines, une forte et une faible dans le voisinage de 2.120-2.130 cm^{-1} et une autre

faible ou moyenne vers 2.236 cm^{-1}. L'eau est naturellement absente, sauf éventuellement celle qui aurait pu être reprise au moment de la confection de la cuve (bandes diffuses vers 3.400 cm^{-1}).

Jusqu'ici, sur les cristaux contenant D_2O, nous ne connaissons que le travail de DUHM sur SO_4Cu, 5 D_2O, qui se limite au très proche infrarouge. Les sulfates à 2 H_2O et à 2 D_2O fournissent, vers 2.120-2.130 cm^{-1}, des spectres analogues aux précédents, mais on observe un déplacement, vers 2.210 cm^{-1}, de la bande signalée à 2.236 cm^{-1}. H_2O et D_2O se traduisent par deux bandes fortes situées respectivement vers 3.400 et 3.500 cm^{-1} (qui apparaissent aussi dans le produit deutéré indiquant la reprise d'une faible quantité de H_2O), et vers 2.514, 2.590 cm^{-1}.

trouvent aux mêmes positions que pour l'hydrate à 2 D_2O. Par contre, des maxima de H_2O, celui de 3.400 cm^{-1} se reproduit exactement à la même place que pour l'hydrate à 2 H_2O, alors que le deuxième à 3.533 cm^{-1} occupe une position intermédiaire entre celle de l'hydrate à 2 H_2O et de l'hydrate à 1/2 H_2O. Le spectre du sulfate de calcium, dit soluble, obtenu après chauffage à 300° C, rappelle, dans toutes ses caractéristiques, celui de l'hydrate à 1/2 H_2O.

D) — **Sulfates.**

Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, les spectres de sulfates présentent des degrés d'hydratation différents conduisant, dans la région caractéristique à des bandes déplacées (exemple : SO_4Mn, H_2O : 3.244 (*m*), 3.375 (F) et SO_4Mn, 7 H_2O : 3.236 (*f*),

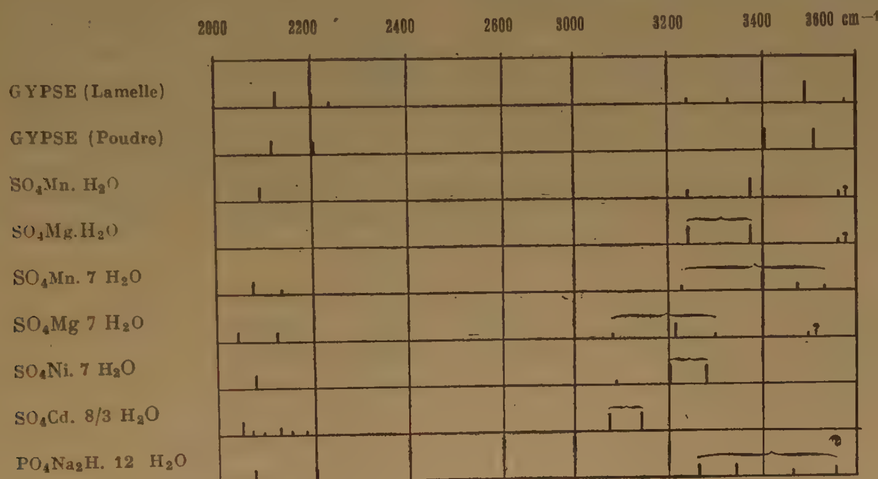


Fig. 20. — Positions et intensités des maxima d'absorption de sulfates diversement hydratés (en poudre, sauf le gypse en lamelle) et d'un phosphate (d'après Cl. DUVAL et J. LECOMTE).

Le spectre des hydrates à 1/2 molécule de H_2O ou de D_2O se distingue des précédents. D'une part, la région caractéristique de SO_4 donne deux bandes d'intensité moyenne vers 2.090 et 2.130 cm^{-1}, et une autre faible vers 2.210 cm^{-1}. D'autre part, on observe un déplacement, vers des nombres d'ondes plus élevés, des bandes caractéristiques de H_2O ou de D_2O : 3.550, 3.589 cm^{-1} et 2.598, 2.581 cm^{-1}. Comme précédemment, le spectre du produit deutéré indique la présence d'une certaine quantité d'eau « légère », malgré les précautions prises pour l'en affranchir. On remarquera, pour le spectre deutéré, l'existence de trois bandes (contre deux avec l'hydrate à 2 D_2O), ce qui indiquerait la formation de molécules HOD. Le spectre du produit SO_4Ca, 1/2 D_2O, 3/2 H_2O ne contient qu'un maximum vers 2.110 cm^{-1} et un autre vers 2.200 cm^{-1}. Quoique rappelant la présence de 1/2 D_2O, les bandes caractéristiques de OD se

3.400 (F), 3.477 (*f*) et 3.533 (*f*)). D'autre part, deux sulfates ayant le même nombre de molécules d'eau, mais des cations différents, n'auront pas le même spectre (fig. 20) :

SO_4Mg, 7 H_2O	3078 (F)	3214 (F)		3300 (*f*)
SO_4Ni, 7 H_2O	3091 (*f*)	3208 (F)		3279 (F)
SO_4Mn 7 H_2O		3226 (*f*)	3400 (F)	3477 (*f*)
				3533 (*f*)

E) — **Minéraux contenant de l'eau de cristallisation, des groupements OH, etc...**

Nous ne donnerons que quelques brefs renseignements sur des mesures en cours qui ont pour but de compléter le matériel expérimental.

Voici les positions de quelques maxima : diaspore AlO(OH), lame parallèle aux axes, 3.650 (F), 3.721(F), 3.830(*m*) cm^{-1}, göthite Fe O (OH), lame très opaque

au visible, peut-être parallèle à *b*, 3.420 (TF) cm⁻¹, brucite $Mg(OH)_2$, lame obtenue par clivage, 3.017 (*f*), 3.271(F), 3.371(F) cm⁻¹.

Dans le groupe des zéolites :

La Heulandite en poudre avec des bandes à 3.250, 3.400 et 3.610 cm⁻¹, indique la présence d'eau liée et d'eau beaucoup plus libre. Cette conclusion n'est pas en désaccord avec la structure de Bragg, où il existerait des molécules d'eau reliées à des cations et servant de lien aux plans de clivage g_1. L'axe (*b*) seul se raccourcit de 10 % au cours de la déshydratation, tandis que *a* et *c* ne varient pas.

L'analcime possède uniquement de l'eau très labile qui se trouve dans de larges canaux ouverts à travers le réseau cristallin. On s'explique l'existence de la seule bande de 3.629 cm⁻¹ (spectre de poudre) caractérisant une eau très libre.

Le Mésotype (cristal allongé suivant la bissectrice aiguë des axes, mais maclé) ne nous a donné que des bandes correspondant à une eau vraiment libre. Un cristal d'épaisseur de 1 mm environ a fourni des bandes à 3.602 (F), 3.667 (*m*), 3.730 (F) et 3.832 (F) cm⁻¹.

(3.630 cm⁻¹). Avec le béryl (lame perpendiculaire à l'axe), il s'agit très vraisemblablement, en conformité avec ces auteurs, d'eau monomère (3.647 (F) et 3.719 cm⁻¹).

Modification des symétries moléculaires suivant les divers degrés d'hydratation d'une substance.

Il est bien connu que les symétries cristallines d'un même composé varient avec son degré d'hydratation. Il semblait donc normal de rechercher si la symétrie moléculaire, plus spécialement celle des anions, présentait aussi des modifications tenant à la perturbation apportée par la présence des molécules d'eau. Du point de vue purement chimique, tout se passerait comme si les diverses molécules d'eau, plus ou moins éloignées de l'anion ou du cation, présentaient avec eux des liaisons différentes. Sous cet angle, il est évident que les formules chimiques actuelles, qui séparent anion, cation et molécules d'eau, ne rendent aucunement compte des phénomènes réels. A ce moment, il devient avantageux d'examiner les spectres moléculaires *en dehors des zones d'absorption propres à l'eau*. Il y a une dizaine d'années, nous avions donné un premier exemple en

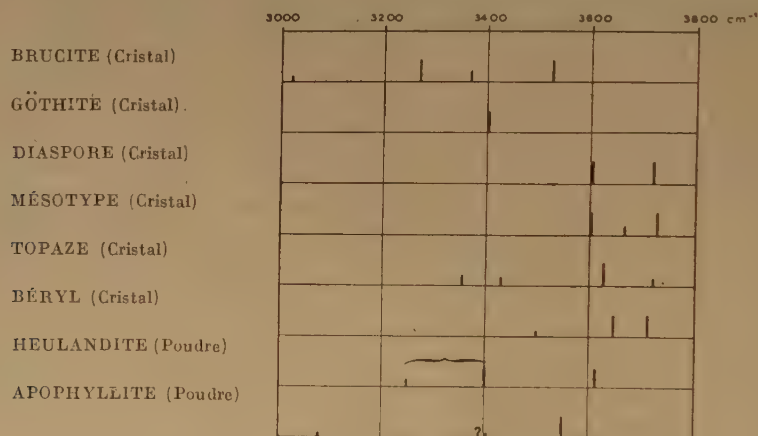


Fig. 21. — Positions et intensités des maxima d'absorption de minéraux cristallins ou à l'état de poudre (d'après Cl. Duval et J. Lecomte).

L'Apophyllite, en poudre, indique surtout la présence d'eau assez peu liée [3.551 cm⁻¹ (F)].

Groupe des silicates : nous retrouvons les conclusions de Lyon et Kinsey relativement aux OH du mica (bande à 3.608 cm⁻¹ dans notre échantillon). Pour la *topaze* (lame parallèle au plan OOI), à côté des maxima de 3.430 (*m*) et 3.470 (*m*) cm⁻¹, nous avons mesuré une nouvelle bande forte à 3.355 cm⁻¹ qui confirme l'existence d'eau à côté des OH

étudiant des sulfates de cuivre à 1 et 5 molécules d'eau, puis d'autres sulfates hydratés. Nous avons repris cette question, la complétant par l'étude de molécules où l'eau est remplacée par le deutérium. Le résultat général reflète les variations dans la structure moléculaire.

1) Le nombre des bandes d'absorption, qui sont dues incontestablement à l'anion, varie avec le degré d'hydratation.

2) Le nombre des maxima, dans la région comprise entre 1.070 et 1.200 cm^{-1} environ (elle correspond à la vibration triplement dégénérée de l'ion SO_4), n'est pas le même, suivant les substances considérées.

Il ne s'agit pas ici d'examiner en détail les résultats obtenus, mais on peut faire remarquer que tout se passe comme si, pour les sulfates de cuivre, la symétrie moléculaire était plus élevée dans le cas des hydrates à 5 H_2O ou à 5 D_2O que dans celui des autres molécules. Les hydrates à 1 H_2O ou 1 D_2O conduisent à des spectres comparables ; il en est de même pour les hydrates 1 H_2O + 4 D_2O ou 4 H_2O + 1 D_2O. La méthode infrarouge s'avère sensible pour mettre en évidence des modifications qui se produisent à l'insu des expérimentateurs. Ainsi, une préparation obtenue par chauffage du sulfate de cuivre à 353 ou 400° C a donné un spectre

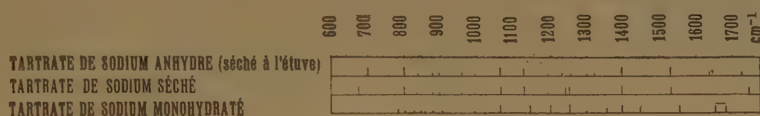


Fig. 22. — Positions et intensités des maxima d'absorption du tartrate de sodium en poudre sous différents états d'hydratation (d'après M. GIRARD et J. LECOMTE).

reproduisant les caractéristiques : composé anhydre + des bandes de l'hydrate à une molécule d'eau (notons que le spectre présenté par F. A. MILLER et C. H. WILKINS donné comme correspondant à SO_4Cu anhydre contient aussi les bandes de l'hydrate à une molécule d'eau). De même, un échantillon à 5 D_2O a absorbé de la vapeur d'eau atmosphérique en donnant des bandes analogues à celles de l'hydrate à 4 D_2O + 1 H_2O.

En passant, signalons que le sulfate de cuivre anhydre conduit à un spectre complètement inexplicable, en raison de la multiplication des maxima. Une étude faite sur des échantillons chauffés à diverses températures n'a donné aucun résultat. Nous avons vérifié aussi qu'il ne s'agissait pas de sulfate de cuivre basique.

Les sulfates de Mn et Mg à une molécule d'eau donnent des spectres comparables entre 980 et 1120 cm^{-1}, mais le premier offre une forte bande supplémentaire à 820 cm^{-1}, dans la même région que celles de SO_4Cu, 1 H_2O (796 et 850 cm^{-1}).

Dans le même ordre d'idées, l'un de nous, en collaboration avec Mlle Th. POBEGUIN et J. WYART, a montré que l'on pouvait distinguer entre eux les différents hydrates de l'oxalate de calcium dans la région de 6 à 15 μ, où, comme nous venons de le dire, l'eau ne possède pas de bandes d'absorption propres. En conjuguant l'infrarouge avec les diagrammes de rayons X (DEBYE et SCHERRER), il a été possible de caractériser deux nouveaux hydrates de l'oxalate de calcium. De la même manière, pour le tartrate de calcium, apparaissent des différences très nettes entre les hydrates à 4 et 6 H_2O. Par contre, pour les produits contenant moins de quatre molécules d'eau, obtenus au cours de déshydratations et réhydratations successives à partir de l'un de ces deux hydrates, les spectres infrarouges se présentent comme très voisins, si la teneur en eau est la même. Il n'existe donc pas d'hydrate défini entre 1/4 et 4 molécules d'eau, celle-ci se trouvant sous forme zéolitique.

D'un travail, fait en collaboration par l'un de nous avec M. M. GIRARD, nous extrayons les spectres de l'oxalate acide de sodium anhydre (I), séché (II) et à une molécule d'eau (III). Comme pour les composés minéraux précédents, on observe des modifications remarquables dans la région de 650 à 1.550 cm^{-1}, dans laquelle l'eau ne présente pas de maximum d'absorption.

I	702 F	800 *f*	835 *f*	880 *m*	897 *f*	941 *f*	992 *f*	1068 F	1128 F	1192 *f*
II	676	800 F	835 *f*	878 *f*	897 *f*	941 *f*	995 *m*	1070 F	1132 F	1190 F
III	786 *m*	802 *f*	866 *f*	880 *f*	906 *f*	—	998 *m*	1068 F	1140 F	1300 F

I	1234 *m*	1260 *m*	1300 *m*	1319 *m*	1396 F	1533 cm^{-1} F
II	1240 F	1250 F	—	—	1396 F	1539 cm^{-1} F
III	1258 F		1300 *f*	1391 F	1440 F	1560 cm^{-1} F

Cet exemple montre encore que la variation de la teneur en eau se répercute sur l'ensemble du spectre, ce qui indique l'existence d'un réarrangement moléculaire et non pas seulement une addition d'eau.

Conclusion.

Tant de nos recherches personnelles que de celles d'autres auteurs ressort l'intérêt évident d'introduire l'étude du spectre infrarouge pour l'examen de l'eau dans les solides sous toutes ses formes. Du point de

vue qualitatif, il est possible de distinguer des liaisons différentes pour les molécules d'eau, à l'intérieur d'une même molécule. Pour la détermination de la structure réelle dans l'espace, nous pensons que même lorsque les études seront plus avancées, il faudra toujours combiner l'infrarouge avec d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques, telles que l'étude de la déshydratation au moyen de la thermobalance, les rayons X, le spectre RAMAN, l'ultraviolet et l'ultra-hertzien, la résonance nucléaire magnétique, etc...

BIBLIOGRAPHIE

A. K. ANGSTRÖM. — *Phys. Rev.*, 1914, **3**, 47-56.

A. E. VAN ARKEL et C. P. FRITZIUS. — *Recueil trav. chim. Pays-Bas*, 1931, **50**, 1035-1045.

R. B. BARNES. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 898-902.

G. BOSSCHIETER et J. ERRERA. — *Comptes rendus*, 1937, **204**, 1719-1721 ; 1937, **205**, 560. *J. de Phys.*, 1937, **8**, 229-232.

G. BOSSCHIETER, J. ERRERA et R. GASPART. — *Physica*, 1938, **5**, 115-120.

G. BODE. — *Ann. der Phys.*, 1909, **30**, 326-337.

L. B. BORST, A. M. BUSWELL et W. H. RODEBUSH. — *J. chem. Phys.*, 1938, **6**, 61-64.

K. BRIEGER. — *Ann. der Phys.*, 1918, **57**, 287-320.

A. M. BUSWELL et B. F. DUDENBOSTEL. — *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **63**, 2554-2558.

A. M. BUSWELL, R. C. GORE et W. H. RODEBUSH. — *J. phys. Chem.*, 1939, **43**, 1181-1184 ; 1941, **45**, 543-546.

A. M. BUSWELL, K. KREBS et W. H. RODEBUSH. — *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2603-2605.

M. CENTENO. — *J. opt. soc. Amer.*, 1941, **31**, 244-247.

W. W. COBLENTZ. — *Phys. Rev.*, 1905, **20**, 252-259 ; *Jahr. Radioak.*, 1907, **3**, 397-421 ; *Bull. of Stand.*, 1911, **7**, 619-663. Part III, Publication Carnegie Inst., n° 65, Washington (D. C.), 1906.

J. R. COLLINS. — *Phys. Rev.*, 1922, **19**, 395-397 ; 1922, **20**, 486-498 ; 1925, **26**, 771-780 ; 1939, **55**, 470-472.

P C. CROSS, J. BURNHAM et P. A. LEIGHTON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 1134-1147.

J. A. CURCIO et C. C. PETTY. — *J. opt. Soc. Amer.*, 1951, **41** 302-304.

B. DUHM. — *Zts. f. Phys.*, 1937, **107**, 589-594.

Cl. DUVAL et J. LECOMTE. — *Comptes rendus*, 1948, **227**, 1154-1155.

J. W. ELLIS. — *Phil. Mag.*, 1927, **3**, 618-621. *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 582 ; 693-698 ; 1939, **55**, 597.

J. W. ELLIS et J. BATH. — *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 236. *J. chem. Phys.*, 1938, **6**, 108 ; 221 ; 723-729 ; 1939, **55**, 1098-1099.

J. W. ELLIS et E. L. KINSEY. — *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 672 ; **54**, 599-602.

J. W. ELLIS et B. W. SORGE. — *J. chem. Phys.*, 1934, **2**, 559-564. *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 757.

J. ERRERA. — *J. Chim. Phys.*, 1937, **34**, 617-626. *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 1373-1387.

J. ERRERA et H. SACK. — *Trans. Farad. Soc.*, 1938, **34**, 728-742.

R. FICHTER. — *Helv. phys. Acta*, 1940, **13**, 309, 338.

J. J. FOX et A. E. MARTIN. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1937, **162**, 419-441, 1940, **174**, 234-262. *Nature*, 1937, **139**, 507.

R. FREYMANN, G. CHAMPETIER et Y. TA. — *Bull. Soc. chim.*, 1938, **5**, 929-931.

R. FREYMANN et J. GUÉRON. — *Bull. Soc. chim.*, 1939, **10**, 1298.

E. GANZ. — *Zts. phys. Chem. B.*, 1937, **35**, 1-10. 1936, **33**, 163-178. *Ann. der Phys.*, 1937, **28**, 445-457 ; 1936, **26**, 331-348. *Thèse Munich*, 1936.

F. GEHRTS. — *Ann. der Phys.*, 1915, **47**, 1059-1088.

J. GLATT et J. W. ELLIS. — *J. chem. Phys.*, 1947, **15**, 880-881.

L. GLATT, D. S. WEBBER C. SEAMAN et J. W. ELLIS. — *J. chem. Phys.*, **18**, 413-416.

W. GORDY. — *J. chem. Phys.*, 1941, **9**, 215-223.

G. E. GRANTHAM. — *Phys. Rev.*, 1920, **16**, 565-574.

H. C. JONES et coll. — *Chem. New*, 1912, **106**, 212-214 ; *Phys. Zts.*, 1912, **13**, 649-658 ; *Amer. chem. J.*, 1913, **49**, 1-46 ; *Phys. Zts.*, 1913, **14**, 278-288 ; 1914, **15**, 447-453 ; *Amer. Chem. J.*, 1913, **49**, 265-286 ; 1913, **50**, 257-308 ; *Chem. News*, 1913, **108**, 26-29 ; 37-41 ; 1914, **110**, 223-224 ; 235-237 ; *Ann. der Phys.*, 1914, **43**, 555-605 ; *Zts. phys. Chem.*, 1915, **90**, 561-593. Publication Carnegie Inst., n° 210, Washington (D. C.), 1915.

W. D. KELLER et E. E. PICKETT. — *Amer. J. Sci.*, 1950, 264-273 ; *Amer. Mineral.*, 1949, **34**, 855-868.

E. L. KINSEY et J. W. ELLIS. — *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 209 ; 105 ; 1937, **51**, 381 ; 1074-1078.

B. LANGE et C. SCHUSTERIUS. — *Zts. phys. Chem. A.*, 1932, **159**, 303-305.

J. LECOMTE. — *Anal. chimica Acta*, 1948, **2**, 727-733.

J. LECOMTE, M[lle] T. POBEGUIN et J. WYART. — *J. de Phys.*, 1946, **6**, 22-27 ; *Comptes rendus*, 1942, **216**, 808-810 ; 1948, **226**, 1088-1090 ; *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 1949, 226-240.

W. F. LIBBY. — *J. chem. Phys.*, 1943, **11**, 101-109.

J. LOUISFERT. — Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1946. *Comptes rendus*, 1946, **222**, 1092-1094 ; 1947, **224**, 109-111. *J. de Phys.*, 1947, **8**, 21-28 ; 45-55. *J. de Chim. Phys.*, 1948, **45**, 44-46.

W. LYON et E. L. KINSEY. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 482-486.

J. P. MATHIEU. — *J. Phys.*, 1951, **12**, 632.

F. MATOSSI et F. BLUSCHKE. — *Zts. f. Phys.*, 1937, **104**, 580-583.

F. MATOSSI et O. BRONDER. — *Zts. f. Phys.*, 1938, **111**, 1-17.

F. MATOSSI et H. KINDLER. — *Zts. f. Phys.*, 1934, **92**, 312-336.

O. MATUMURA. — *Mem. Faculty of Science*, Kyusyu Univ. B, 1951, **1**, 1-3.

L. PASSERINI. — *Gaz. Chem. Ital.*, 1935, **65**, 502-511 et 511-517.

E. K. PLYLER. — *J. opt. Soc. Amer.*, 1924, **9**, 545-556. *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 284-291 ; 1937, **51**, 685.

E. K. PLYLER et E. S. BARR. — *J. chem. Phys.*, 1934, **2**, 306-310.

E. K. PLYLER et D. WILLIAMS. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1097.

G. PIMENTEL, C. W. GARLAND et G. JURA. — *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 803-805.

H. RUBENS et E. LADENBURG. — *Berl. Ber.*, 1908, 274-284. *Ver. deutsch. phys. Ges.*, 1909, 16-28. *Le Radium*, 1909, **6**, 33-39.

F. A. SAUNDERS. — *John Hopkins Univ. Circ.*, 1899, **18**, 58-59.

SCHAEFER et M. SCHUBERT. — *Ann. der Phys.*, 1916, **50**, 339-345.

H. SEICHI. — *Sc. Rep. Tohuko Imp. Univ.*, 1924, **12**, 354-365.

T. SHIDEI. — *Phys. Math. Soc. Japan Proc.*, 1934, **16**, 362-364.

M. SOHM. — *Zts. f. Phys.*, 1940, **116**, 34-46.

O. L. SPONSLER, J. D. BATH et J. W. ELLIS. — *J. chem. Phys.* 1940, **44**, 996.

B. STANSFELD. — *Zts. f. Phys.*, 1932, **74**, 460-465.

Y. TA. — *Comptes rendus*, 1940, **211**, 467-468.

M. TSUBOI. — *Bull. chem. Soc. Japan*, 1950, **23**, 83-88. 1952, **25**, 160-164.

D. WILLIAMS et W. MILLETT. — *Phys. Rev.*, 1944, **66**, 6-8.

D. WILLIAMS et E. K. PLYLER. — *J. chem. Phys.*, 1936, **4**, 460.

W. WEINGEROFF. — *Zts. f. Phys.*, 1937, **70**, 104-108.

N. C. YOROSLAVSKII et A. N. TERENIN. — *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1949, **68**, 885-888.

DISCUSSION

M. J. P. Mathieu. — Dans l'étude de l'absorption d'une lame cristalline en lumière polarisée, l'existence d'un maximum d'absorption pour un certain azimut de la vibration lumineuse ne permet pas d'en déduire que le moment de dipôle M dont la variation produit la bande d'absorption étudiée possède dans l'ion ou dans la molécule considérée suivant la direction de cette vibration. Dans les cristaux uniaxes ou orthorhombiques, la symétrie impose, en effet, que les azimuts d'absorption maximum et minimum coïncident avec les lignes neutres de la lame étudiée et c'est seulement lorsque les molécules responsables de l'absorption n'occupent pas des positions générales dans la maille cristalline que l'on peut tirer des conclusions sur l'orientation de M (brucite). Dans les cristaux tricliniques et pour certaines orientations de lames taillées dans les cristaux monocliniques, les directions principales d'absorption ne coïncident pas nécessairement avec celles des lignes neutres. Ces cas permettent des conclusions plus complètes sur la direction de M, en n'oubliant pas que l'on n'observe que la projection de M sur le plan de la lame. Les formules générales compliquées, mais seules correctes, ont été données par AMBROSE, ELIOTT et TEMPLE (*Proc. Royal. Society*, A **206**, 1951, p. 192).

Mlle Vergnoux. — Je signale que des mesures d'absorption de la bande OH chélatée de l'aldéhyde salicylique ont été présentées dans ma thèse en 1945. Elles ont fait ressortir une bande OH extrêmement large et diffuse.

LE SPECTRE INFRAROUGE DE L'ACIDE NITRIQUE MONOHYDRATÉ

par D. E. BETHELL et N. SHEPPARD
(Department of Colloid Science, University of Cambridge, England)

Introduction.

Richards et Smith (1), en utilisant la technique de la résonance nucléaire magnétique, ont montré que la structure du monohydrate cristallisé de l'acide nitrique correspond probablement à la formule $H_3O^+.NO_3^-$. On a considéré qu'il serait intéressant de confirmer ce résultat au moyen de la spectroscopie infrarouge et, en même temps, d'étudier le spectre du monohydrate liquide, qui ne peut pas être utilement étudié au moyen de la technique employée par Richards et Smith. On pense que ce travail a apporté la première preuve spectroscopique directe de la présence et de la structure de H_3O^+ à l'état cristallin.

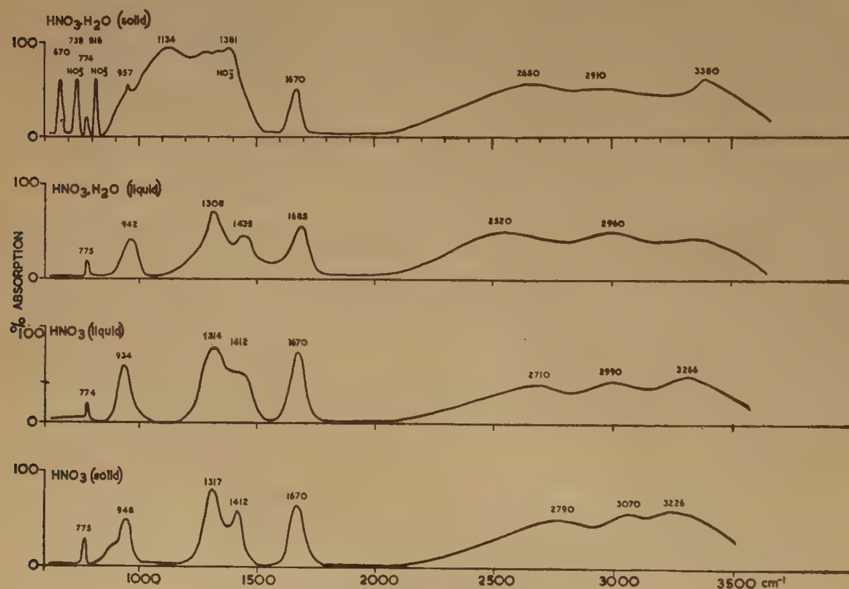
Méthode expérimentale.

L'acide nitrique pur a été préparé en faisant passer de l'air sec à travers de l'acide nitrique fumant, jusqu'à ce qu'il devienne incolore. La teneur en HNO_3 a été estimée et on a ajouté la quantité d'eau appropriée pour arriver à $HNO_3.H_2O$.

Les spectres ont été pris avec un spectrographe à double faisceau Hilger modèle D 209, modifié de manière à placer l'échantillon à un foyer sur l'un des faisceaux.

On a trouvé que l'acide nitrique et son hydrate absorbaient fortement dans l'infrarouge, de sorte qu'un échantillon vraiment mince était nécessaire. Une petite goutte d'acide était placée sur une plaque de chlorure d'argent, et une autre plaque était pressée solidement contre elle de manière à produire une mince couche d'acide entre les deux plaques. Il était nécessaire d'utiliser des plaques parfaitement planes, pour obtenir une couche suffisamment mince. Les plaques ont été montées dans une cellule à basse température, antérieurement décrite (2). HNO_3 pur fond à — 41,6° C et le monohydrate à — 37,7° C, mais la cellule à basse température était construite pour l'utilisation de l'air liquide, de sorte que celui-ci était employé comme réfrigérant. Les températures n'ont pas été mesurées. Dans le refroidissement, le spectre du monohydrate change complètement. Ceci a été considéré comme une preuve que la cristallisation s'était produite.

Des spectres ont été obtenus de 550 cm⁻¹ à 4.000 cm⁻¹.



Le spectre infrarouge de HNO_3 et $HNO_3.H_2O$.

Spectres.

Les spectres de HNO_3 liquide, et de $HNO_3.H_2O$ (à la température du laboratoire) et des formes solides (à la température de l'air liquide) sont présentés dans la figure.

HNO_3, liquide et solide, possèdent tous deux des spectres assez voisins de celui qui a été observé avec un échantillon gazeux (3), pour qu'il ne soit pas nécessaire de plus amples commentaires, en se rappelant les différences que l'on peut attendre dans le spectre pour l'état condensé.

Le spectre de $HNO_3.H_2O$ liquide est substantiellement le même que celui de HNO_3 pur. Ceci est en accord avec les résultats de INGOLD et autres (4) et les données du spectre RAMAN, d'après RENNER et THEIMER (5), l'acide nitrique est largement non ionisé à cette concentration et aux concentrations plus élevées. On peut aussi s'attendre à ce que les bandes d'absorption de l'eau liquide soient présentes dans le spectre, mais sa forte bande de 3 μ est masquée par la fréquence de valence OH de HNO_3 et les fréquences de combinaison variées qui donnent une large absorption forte dans cette région. Entre les maxima de 1.435 et 1.685 cm^{-1}, $HNO_3.H_2O$ liquide présente une absorption accrue comparativement à HNO_3 : ce qui indique probablement la présence de la bande d'absorption à 6 μ de l'eau liquide.

Dans la région en dessous de 2.000 cm^{-1}, le spectre de $HNO_3.H_2O$ cristallisé est nettement différent de celui de la forme liquide. Certaines des nouvelles bandes d'absorption, qui apparaissent, peuvent être identifiées avec celles de l'ion NO_3^-, en particulier celles à 738, 815 et 1.381 cm^{-1} (6).

LUZZATI (7) a montré que $HNO_3.H_2O$ solide est orthorhombique, avec le groupe spatial C_{2v}. On pouvait en conséquence penser qu'avec cette faible symétrie, les vibrations doubles dégénérées à 738 et 1.381 cm^{-1} se décomposeraient. Cependant, le cristal possède la symétrie pseudo-hexagonale : les groupements NO_3^- sont plans et ceux-ci, commes les autres atomes d'oxygène de H_2O se trouvent approximativement dans des couches parallèles avec l'axe hexagonal perpendiculaire à la couche. L'erreur expérimentale, dans la détermination de la structure, est grande, de sorte que l'on ne peut pas dire la grandeur de l'écart relativement à une symétrie hexagonale. Cependant, l'acide borique représente un autre exemple d'une telle symétrie pseudo-hexagonale, et nous avons montré (non publié) que là la dégénérescence des vibrations du groupe BO_3 ne se manifeste pas par une séparation.

Ayant identifié les fréquences de NO_3^-, nous pouvons, en accord avec RICHARDS et SMITH (1), supposer que l'atome d'hydrogène restant est attaché à H_2O pour former l'ion hydroxonium H_3O^+. En conséquence, nous lui assignons les fortes absorptions restantes, en particulier à 1.134 (vraiment forte et large) et à 1.670 cm^{-1} (forte).

Maintenant, H_3O^+ est isoélectronique avec NH_3, et ne présente qu'une faible différence de masse avec lui, de sorte que nous pouvons nous attendre à ce que leurs spectres soient semblables, en nous rappelant qu'une symétrie différente du cristal peut décomposer des vibrations dégénérées.

L'ammoniac solide possède les fréquences d'absorption suivantes (8) :

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
3.233 (*m*)	1.060 (TF)	3.378 (TF)	1.646 (F)

Comme ces fréquences et les intensités relatives des bandes d'absorption de H_3O^+ à 1.134 et 1.670 cm^{-1} sont vraiment semblables à celles du spectre de l'ammoniac cristallisé à 1.060 et 1.646 cm^{-1}, elles peuvent probablement être assignées aux vibrations fondamentales ν_2 et ν_4. En fait, la correspondance est si exacte qu'il apparaît vraiment probable aussi que l'ion H_3O^+ possède la symétrie C_{3v}, sauf dans le cas où il peut être un peu déformé par des forces cristallines. Les vibrations fondamentales ν_1 et ν_3 de H_3O^+ sont probablement associés avec la bande d'absorption de valence vraiment large de 2.650 à 3.380 cm^{-1}, mais il est difficile de situer d'une façon précise chacun des fondamentaux. Une partie de la largeur de cette bande est sans doute due à une forte liaison hydrogène dans le cristal.

L'ammoniac, dans la phase cristalline, possède une fréquence de torsion à 520 cm^{-1}, avec une intensité relative comparable à celle de la bande observée dans le spectre de $HNO_3.H_2O$ à 670 cm^{-1}. Dans l'ammoniac solide, la distance NH...N est 3,4 Å (9), alors que, dans $HNO_3.H_2O$, la distance O-O entre les deux types d'atomes d'oxygène ressort d'après LUZZATI (7) à environ 2,6 Å. Par suite, nous pouvons attendre plus d'interaction entre molécules pour $HNO_3.H_2O$, de sorte que la fréquence de torsion de H_3O^+ peut bien se trouver à 670 cm^{-1}, plus élevée que celle de NH_3 solide.

Les autres particularités du spectre, en dessous de 2.000 cm^{-1}, par exemple les bandes faibles à 774 et 957 cm^{-1} apparaissent reliées au spectre du liquide et peuvent être dues à une cristallisation incomplète.

———

BIBLIOGRAPHIE

(1) RICHARDS et SMITH. — *Trans. Farad. Soc.* (1951), **47**, 1261.

(2) BROWN et SHEPPARD. — *Disc. Farad. Soc.* (1950), **9**, 144.

(3) COHN, INGOLD et POOLE. — *J. Chem. Soc.* (1952), 4272.

(4) GILLESPIE, HUGHES et INGOLD. — *J. Chem. Soc.* (1950), 2552.

(5) RENNER et THEIMER. — *Acta Phys. Aust.* (1952), **6**, 78.

(6) HERZBERG. — *Infra-red* et *Raman Spectra of Polyatomic Molecules.*

(7) LUZZATI. — *Acta. Cryst.* (1951), **4**, 239

(8) REDING et HORNIG. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, 594.

(9) DE SMEDT. — *Bull. Acad. roy. Belge* (classe sci.) (1925), **11**, 655.

Remarque additionnelle de M. Bethell, à la correction des épreuves.

La fréquence de la vibration de valence OH peut être utilisée pour calculer la longueur approximative de la distance O-H à l'aide de la règle de BADGER (R. M. BADGER, *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 128). En utilisant la plus grande valeur possible de la fréquence de la vibration de valence OH dans $(H_3O)^+$, 3.380 cm^{-1}, on obtient ainsi d_{OH} = 1,02 Å pour la distance O-H. Cette valeur combinée avec l'estimation de la distance entre atomes d'hydrogène, 1,72 Å, faite par RICHARDS et SMITH donne pour l'angle, entre les liaisons OH, une valeur maximum de 115° et implique, par conséquent, une structure pyramidale de l'ion.

DISCUSSION

Mme L. Couture-Mathieu. — Attribuer la bande 1.670 cm^{-1} dans le spectre de HNO_3, H_2O solide, à une vibration de l'ion H_3O^+ me paraît discutable, étant donné que cette bande apparaît avec le même aspect dans les spectres de HNO_3 liquide et HNO_3 solide ; par contre, la bande 1.134 cm^{-1} est bien nouvelle. Si, d'autre part, il apparaît sans doute les fréquences de l'ion NO_3^- dans ce composé, on distingue encore des bandes de HNO_3 telle que 774 cm^{-1}.

M. Bethell (à Mme Couture-Mathieu). — Malgré la coïncidence presqu'exacte entre les fortes bandes d'absorption de NO_3H, H_2O liquide (1.685 cm^{-1}) et NO_3H, H_2O solide cristallise (1.670 cm^{-1}), nous avons attribué la bande du solide à l'ion $(H_3O)^+$ parce que la plupart des autres bandes fortes dans le spectre du solide sont dus à l'ion $(NO_3)^-$.

Cependant, comme nous l'avons remarqué dans notre exposé, quelques bandes faibles qui apparaissent également dans le solide suggèrent l'existence possible d'une faible proportion de molécules NO_3H non dissociées dans l'état solide (due peut-être à une cristallisation incomplète, une partie du solide étant à l'état amorphe). Notre attribution de la bande 1.670 cm^{-1} à $(H_3O)^+$ comporte donc quelque incertitude.

Mais, dans cette connexion, nous avons récemment étudié le spectre d'absorption infrarouge de ClO_4H, H_2O. Il est clair que nous avons affaire à $(ClO_4)^-$ $(H_3O)^+$, et nous y retrouvons une forte bande d'absorption à 1.690 cm^{-1} que nous devons attribuer à l'ion oxonium.

M. Bauer. — Il semble que la bande à 1.134 cm^{-1} doive être attribuée à $(H_3O)^-$, mais la bande à 1.670 cm^{-1} est vraiment très voisine de la bande de cisaillement de H_2O. Le cas de la bande large 2.650-3.380 est également un peu douteux. Etant donné qu'il existe, dans HNO_3, H_2O, de très courtes liaisons H, ne pourrait-on pas hésiter entre une attribution à $(H_3O)^+$ et une attribution à H_2O très fortement déformé (vibration de valence) ?

M. Bethell (à M. Bauer). — La bande à 3 μ que nous attribuons à la vibration de valence OH est très large, de sorte que tout calcul basé sur la fréquence de cette bande ne peut être qu'approximatif. Nous adoptons la limite supérieure de la fréquence pour calculer la distance la plus courte de la liaison OH compatible avec la bande observée. En combinant cette distance minimum de OH avec la valeur de 1,72 Å pour la distance H-H, donnée par RICHARDS et SMITH (réf. 1), on peut montrer que, même dans le cas le plus défavorable, il faut admettre que la configuration de l'ion $(H_3O)^+$ s'écarte notablement de la forme plane.

M. R. Freymann. — N'y aurait-il pas lieu de rapprocher la fréquence 1.134 cm^{-1}, attribuée par MM. BETHELL et SHEPPARD au groupement H_3O^+, de la fréquence 1.136-1.190 cm^{-1} de H_3C observé pour NO_3CH_3 (M. et R. FREYMANN, *C. R. Ac. Sc.*, 1946, **222**, 1339) ?

M. Sheppard (à M. Freymann). — En réponse au Professeur FREYMANN, nous voulons dire que, bien qu'il y ait coïncidence apparente entre la fréquence H_3O^+ vers 1.134 cm^{-1} et la fréquence CH_3 (dans CH_3NO_3, par exemple), à 1.136-1.190 cm^{-1}, en réalité une étude détaillée conduit à les attribuer à des types différents de vibration : la fréquence CH_3 est attribuée habituellement à la fréquence de déformation *externe* (méthyl « rocking »), alors que pour H_3O^+ l'absorption 1.134 cm^{-1} est due à la fréquence de déformation symétrique *interne* de l'ion.

M. Mecke. — Le spectre de ce corps ne semble pas mettre en évidence des bandes de la molécule H_2O.

M. Bethell (à M. Mecke). — Nous suggérons que c'est à cause de l'intensité relativement grande des bandes d'absorption de NO_3H que les bandes d'absorption de H_2O ne sont pas très apparentes dans le spectre de $NO_3H.H_2O$ liquide. La bande de H_2O de 3 μ est masquée par la très large bande d'absorption dans cette région. Dans la région de 6μ, on observe dans les spectres de NO_3H et de $NO_3H.H_2O$ deux maxima d'absorption, mais en outre chez $NO_3H.H_2O$ une absorption accrue entre ces deux maxima qui est due probablement à H_2O liquide.

ÉTUDES INFRAROUGES DES BANDES OH DES CRISTAUX

par M[lle] A. M. VERGNOUX
(Faculté des Sciences, Montpellier)

Nous nous proposons d'exposer quelques résultats de l'étude des bandes OH ou H^2O dans les cristaux, études faites au moyen de mesures de biréfringence dans le proche infrarouge, confrontées avec des mesures d'absorption en lumière polarisée, faites dans la même région spectrale ; ces mesures peuvent donner d'utiles indications sur l'orientation des groupements OH dans le cristal.

Entre le visible et 3 microns, en effet, pour des cristaux tels que le mica ou le gypse, par exemple, les bandes les plus marquées ne peuvent guère être que celles de l'oscillateur OH ou HOH, très exceptionnellement des harmoniques de bandes plus lointaines.

L'expérience vérifie que des anomalies de biréfringence accompagnent le dichroïsme des bandes ; cet « effet différentiel » sur les indices permet, dans le très proche infrarouge, en particulier, de mettre en évidence un dichroïsme difficile à déceler par des mesures d'absorption, ainsi que de coordonner certains résultats.

Méthodes de mesures et résultats.

1) Les mesures de biréfringence sont effectuées en transposant dans le proche infrarouge une méthode classique du visible. Entre polariseur et analyseur croisés, on introduit sur le trajet de la lumière parallèle et monochromatique issue du spectromètre, les différences de marche δ_1 données par un compensateur de Bravais à teintes plates et δ_2 donnée par le cristal étudié, l'un et l'autre ayant leurs lignes neutres à 45 degrés du polariseur et de l'analyseur. Quand la différence de marche $\delta = \delta_1 + \delta_2$ est multiple entier de la longueur d'onde, l'extinction est rétablie. Pour une valeur donnée de δ_1 on calculera la biréfringence du cristal pour les longueurs d'onde correspondant aux « bandes sombres » du spectre cannelé obtenu en faisant défiler les longueurs d'onde sur la fente de sortie du spectromètre. La dispersion de biréfringence dans toute la région spectrale étudiée s'obtiendra en faisant varier progressivement la différence de marche δ_1 donnée par le compensateur. Le monochromateur est à deux prismes de quartz et à dispositif de WADSWORTH, les polariseurs sont des nicols utilisés jusque vers 2,3 microns ; pour aller plus loin, il faut utiliser des polariseurs moins absorbants tels que les polariseurs par transmission constitués par des lames inclinées de chlorure d'argent.

Le récepteur est un thermocouple PERKIN-ELMER avec son amplificateur accordé sur la fréquence de rupture du faisceau, la sortie se faisant soit sur un galvanomètre utilisé en voltmètre, soit sur un enregistreur à plume.

La précision des mesures de biréfringence qui dépend essentiellement de la précision de détermination des longueurs d'onde d'extinction peut atteindre 1 à 2 % quand la différence de marche introduite est de l'ordre de 1 micron.

2) La transmission de la lame est mesurée pour la même région spectrale dans les deux directions de vibration parallèles aux lignes neutres. Les résultats des deux sortes de mesures sont portés en fonction des longueurs d'onde ou des nombres d'ondes sur des courbes à abscisses confondues.

Pour une lame de mica muscovite de 300 microns d'épaisseur, étudiée en premier lieu, on calcule dans le plan de clivage la différence des indices n_g-n_m.

Entre le visible et 2 microns, la biréfringence, assez forte, garde une valeur générale qui varie peu, voisine de 0,0055 ; elle diminue ensuite brusquement jusque vers 0,0030 entre 2 et 2,3 microns, valeur extrême atteinte dans les mesures.

Dans le détail, des anomalies notables se manifestent, avec relèvement progressif de la biréfringence de 10 % entre 0,7 et 2 microns.

L'accord général semble bon avec les courbes d'absorption prises suivant les directions n_g et n_m.

La forme des anomalies est celle qui est indiquée sur la figure 1 (*a*) ; on peut l'interpréter comme traduisant des anomalies inégales dans les courbes de dispersion relatives aux indices n_g et n_m ; (fig. 1) (*b* et *c*), elles-mêmes provoquées par le dichroïsme de la bande d'absorption. Ceci semble se vérifier en particulier de façon fort nette dans le cas de l'anomalie dont le centre est à 1,41 microns, la bande correspondante est le deuxième harmonique de l'oscillation OH. Il y aura lieu de vérifier que cette correspondance qualitative est aussi quantitative dans la théorie classique de la dispersion.

Du point de vue des bandes d'absorption (fondamentales, harmoniques et bandes de combinaison) on compare les bandes attribuées à OH dans le cristal à celles d'un oscillateur OH « libre », par exemple celles de OH d'un alcool primaire, à l'état de vapeur ou en solution diluée dans un solvant neutre tel que

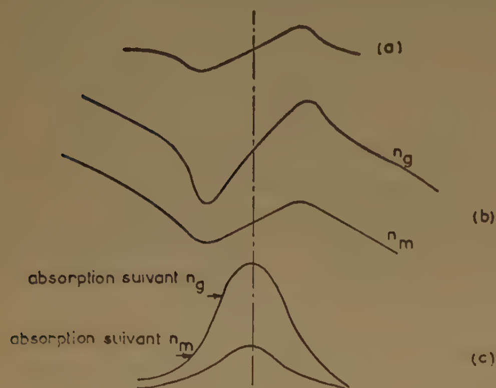


Fig. 1.

le tétrachlorure de carbone. Il semble qu'en première approximation tout au moins, l'oscillateur OH dans le mica conserve la fréquence de OH « libre ». (On retrouve en particulier les bandes 2,75 et 1,41 microns) chaque hydrogène doit donc être essentiellement lié à un oxygène, l'influence des atomes voisins étant faible, de sorte que la fréquence de vibration du réseau simple des H vis-à-vis de celui des O correspondants serait à peu près la même que celle de l'oscillateur libre.

D'autres bandes cependant, fort intenses et présentant un dichroïsme net (3,3 et 3 microns, 2,2 et 2,4 microns) apportent des différences importantes dans l'aspect du spectre.

Il est à noter que l'absorption générale suivant n_g est nettement plus forte que suivant n_m surtout à partir de 1,5 microns.

Enfin si l'on se réfère à la structure du mica (voir Jackson et West), les résultats précédents permettront dans une certaine mesure d'orienter l'oscillateur OH dans la maille *a*, *b*, *c*, du cristal. Dans le mica utilisé les figures de choc montrent que l'axe binaire est parallèle à n_g (*b*). Si on admet qu'un Al est lié à 2 OH de deux couches différentes, la direction n_m du plan de clivage (001), celle qui présente la plus petite absorption, est parallèle à la projection d'une des directions Al-OH ; l'autre, parallèle à l'axe binaire, donne au contraire une absorption plus importante. On peut conclure de l'examen des aires des bandes relatives à ces deux directions que la trace sur le plan *ab* du plan projetant OH est, en première approximation, celle qui fait environ 30 degrés avec l'axe binaire.

DISCUSSION

M. J. P. Mathieu. — Ne pourrait-on songer à appliquer à l'absorption dans le début de l'infrarouge les méthodes différentielles sensibles utilisées dans le spectre visible pour la mesure directe de la différence des coefficients d'extinction ?

M. Kastler. — Des mesures de dichroïsme linéaire dans l'infrarouge proche ont certainement été faites. Il existe actuellement des pelaroïds pour le proche infrarouge dont les propriétés polarisantes sont basées sur la différence des coefficients d'extinction pour deux vibrations orthogonales.

DÉTECTION DE (OH) DANS LES CRISTAUX PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

par le Prof. Dr R. MECKE
Univ. de Freiburg-im-Breisgau, Allemagne

RÉSUMÉ (*)

Chez un grand nombre d'échantillons cristallins obtenus à partir de sels fondus, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une bande d'absorption d'intensité variable située à 2,78 microns, bande que nous devons attribuer à la présence de radicaux OH dans le cristal.

Cette bande se présente en particulier dans les matériaux cristallins utilisés comme pièces d'optique. Nous avons constaté sa présence en particulier dans les cristaux LiF, CaF_2, Al_2O_3 (saphir) et également dans des échantillons de silice fondue (SiO_2). L'influence de la nature du cathion dans le réseau cristallin se manifeste par de petits déplacements de fréquence de la bande.

DISCUSSION

M. Bauer. — Je suis frappé du caractère particulier de la bande OH de chélation, notamment de sa grande largeur. Des mesures aux rayons X donnent pour la distance O-O (dans l'aldéhyde salycilique par exemple) des distances qui ne sont pas très petites. Je demande si l'on a une idée de la raison de cet étalement des bandes de chélation.

Mlle Vergnoux. — Dans le cas de la « liaison hydrogène », l'hypothèse d'un déplacement des noyaux oxygène, entraînant une variation de la distance O-O, avait déjà été envisagée pour expliquer la large bande de chélation de l'orthonitrophénol et de l'aldéhyde salicylique.

A chaque distance O-O correspondrait en effet une fréquence O-H perturbée, déterminée par la courbe de l'énergie potentielle O-H-O, à un ou deux minimums.

M. Lecomte. — A côté des effets de chélation, dont le type le plus connu se présente à propos de l'aldéhyde salicylique, il semble exister une structure excitée. Si l'on n'admet pas cette hypothèse, on ne pourrait pas expliquer que, pour l'hydroxy -2 acétophénone (avec chélation possible) et pour l'hydroxy-4 acétophénone (où la chélation n'est pas possible) la diminution de fréquence soit du même ordre relativement à l'acétophénone.

La même explication s'applique à ce cas où les groupements NH ou NH_2 semblent donner lieu à une chélation ou non.

La question de l'eau lourde est fort délicate. L'équilibre :



$$D_2O + H_2O \rightleftarrows 2\ HDO$$

n'est valable qu'en l'absence de liaisons intermoléculaires. Lorsque l'on étudie la fréquence de déformation de HDO, on trouve, en effet, suivant des mesures non publiées, une variation qui se produit avec des concentrations différentes d'eau lourde dans l'eau légère.

Si l'on étudie des concentrations faibles d'eau légère dans l'eau lourde, et des concentrations faibles d'eau lourde dans l'eau légère on ne trouve pas les mêmes intensités d'absorption pour des concentrations égales, par exemple 1 % d'eau légère et 1 % d'eau lourde, ce qui devrait arriver d'après l'équation d'équilibre ci-dessus indiquée.

La difficulté d'étude de la molécule HDO réside en ce qu'on ne peut pas l'isoler.

M. Ubbelohde. — En discutant la fonction de l'eau dans les cristaux, il semble utile d'envisager la formation de « défauts chimiques de réseau » résultant de réarrangements locaux des valences. Dans cette connexion, il est possible de faire des calculs très suggestifs, en partant des constantes d'équilibre connues en phase gazeuse ou en solution aqueuse, et en tenant compte de la transition de la solution aqueuse au cristal. Je veux indiquer trois exemples :

1) La position de l'équilibre isotopique $2\ HDO \rightleftarrows D_2O + H_2O$ peut être calculée facilement pour la phase gazeuse. Dans un cristal hydraté des complexes M, x HDO se forment à partir de HDO et d'une molécule anhydre M. Connaît-on des données optiques permettant d'étudier l'équilibre statistique entre H_2O, HDO, D_2O dans le cristal ? Trouve-t-on le même équilibre qu'en phase gazeuse ? Si non, pourquoi les forces réticulaires modifient-elles l'équilibre ?

2) Quand des molécules H_2O cristallisent au sein d'un sel il est intéressant de calculer le pourcentage des « défauts locaux d'hydrolyse » correspondant à l'équilibre :



$$H_2O + HA \rightleftarrows [H_3O]^+ + A^-$$

existant en solution. L'importance de tels « défauts internes d'hydrolyse » a été discuté autrefois pour le cas du sel de SEIGNETTE (UBBELOHDE, *Journal de Chimie Physique*, 1948). Mais l'idée peut être étendue à des cas comme LiF, H_2O. Il est vrai que des transferts du type :



$$H_2O + B \rightleftarrows [HO]^- + BH^+$$

sont aussi possible, la molécule d'eau devant être considérée comme une molécule amphotère, en accord avec la théorie des acides et des bases de BRONSTED.

3) En ce qui concerne le problème particulier des liaisons hydrogène dans les cristaux, des équilibres de transfert de proton de type :

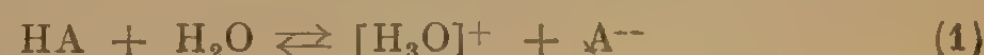


$$2\ PO_4H_2' \rightleftarrows PO_4H_3 + PO_4H''$$



$$PO_4H'' + PO_4H_2' \rightleftarrows PO_4''' + PO_4H_3$$

peuvent être discutées en tirant parti de la connaissance des constantes d'équilibre en solution aqueuse (DICKSON, UBBELOHDE, WOODWARD, *Acta Crystallographica*, 1950, **3**, p. 6). Un cas particulièrement important est la formation de l'ion oxonium $(OH_3)^+$. En tant qu'hypothèse de travail, on peut admettre que dans des cristaux hydratés d'acides forts, l'équilibre :

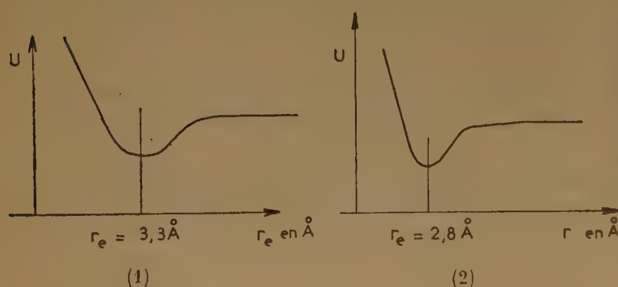


$$HA + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + A^- \qquad (1)$$

(*) L'exposé détaillé n'a pas été remis.

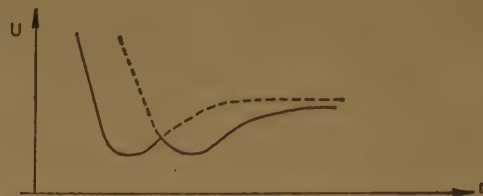
est situé tellement à droite que le cristal (tel que NO_2H, H_2O étudié par LUZZATI) puisse être considéré comme ionique. De plus, bien que les distances d'approche entre (OH_3) et les autres atomes d'oxygène soient faibles, l'empaquetage du cristal autour de l'ion oxonium peut être considéré comme un empaquetage ionique compact plus ou moins symétrique, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer des « liaisons hydrogène ».

Avec des acides faibles, comme les acides paraffiniques, le transfert correspondant à l'équation (1) est insignifiant. Mais avec les acides de force intermédiaire, comme l'acide oxalique dans son dihydrate ainsi que d'autres acides actuellement étudiés à Belfast, l'une des liaisons hydrogène de chaque H_2O est sensiblement plus courte que les autres. Ainsi que nous l'avons antérieurement suggéré, ceci semble indiquer une superposition (overlap) de structures dans le cristal. Supposons, par exemple, que nous comparons les courbes d'énergie potentielle en fonction de la distance d'approche des molécules pour le couple $H_2O + HA$ (1) et pour le couple $OH_3^+ + A^-$ (2).



(1) (2)

Dans les deux figures correspondantes, nous ne précisons pas pour le moment la hauteur de l'ordonnée au minimum. Pour des raisons générales, on peut admettre que la distance r_e est plus petite pour la configuration ionique (2) que pour la configuration non ionique. Envisageons maintenant comment la force de l'acide affecte la hauteur relative des deux courbes. Pour les acides très faibles, l'énergie du transfert de proton correspondant à l'équation (1) est si élevée que la courbe (2) va être bien au-dessus de la courbe (1) et ne jouera pratiquement aucun rôle dans le cristal. Avec des acides très forts au contraire, comme l'acide perchlorique, la courbe (2) est située nettement au-dessous de la courbe (1) et son influence prédomine dans le cristal. Mais pour des acides de forme intermédiaire, les zéros des deux courbes de potentiel sont à des hauteurs comparables, et il se produit une superposition (overlap) des deux configurations.



C'est ce genre de superposition que nous avons proposé pour expliquer l'existence des liaisons hydrogène courtes (ROBERTSON et UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc.*, 1938) et des liaisons de polarisation courtes (MACKEOWN, UBBELOHDE et WOODWARD, *Acta Crystallographica*, 1950, **3**, p. 6) dans les cristaux. Ce que nous sommes entrain d'étudier actuellement est de savoir si le comportement thermique est différent suivant que cette superposition est coopérative et s'étend sur des chaînes entières, comme dans les chaînes spiralées du dihydrate d'acide oxalique, ou suivant que cette superposition est localisée entre paires de molécules comme par exemple dans les dérivés de l'acide benzoïque.

M. Sheppard. — En réponse à la remarque de M. UBBELOHDE concernant la stabilité relative des hydrates d'acides sous les deux formes de structure $H_2O.HA$ et $(H_3O)^+A^-$, je voudrais rappeler les résultats obtenus par M. BETHELL et moi-même dans l'étude infrarouge du système $NO_3H.H_2O$. Dans ce cas, il est intéressant de constater que cet hydrate existe sous forme de $NO_3H.H_2O$ à l'état liquide, mais sous forme de $(NO_3)^-(H_3O)^+$ à l'état de solide cristallin. M. BETHELL et moi-même avons également étudié le système $ClO_4H.H_2O$ et, dans ce cas, le système existe principalement sous forme de $(ClO_4)^-(H^3O)^+$ même à l'état liquide.

L'EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX HYDRATÉS

par Jean-Paul MATHIEU
(Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne)

RÉSUMÉ

Rappel des résultats expérimentaux concernant le spectre Raman de la glace et des hydrates salins. Détermination de l'orientation des molécules d'eau dans ces hydrates. Discussion des facteurs agissant sur les valeurs des fréquences propres et la largeur des bandes Raman.

1. La molécule d'eau.

Rappelons d'abord des données géométriques, électriques et dynamiques relatives à la molécule d'eau.

A. — L'étude du spectre de vibration-rotation de la vapeur d'eau montre que la molécule a une forme angulaire de symétrie C_{2v} [15]. La distance O-H est comprise entre 0,96 et 1,01 Å ; la distance H-H entre 1,53 et 1,56 Å ; l'angle $\widehat{HOH}$ vaut 105° ± 3°. Le rayon de la molécule est 1,38 Å, d'après les distances des molécules dans le réseau de la glace à 0° C.

La théorie quantique des liaisons chimiques indique que deux des électrons 2 p de l'atome O occupent des orbitales leur permettant de former des liaisons de valence homopolaire dirigées dans deux directions perpendiculaires x et y (fig. 1 a) ; les deux autres électrons forment un doublet libre occupant une orbitale qui s'étend dans la direction zz'. L'angle $\widehat{HOH}$ est supérieur à 90°, à cause de la répulsion mutuelle des atomes H et de la formation de liaisons hybrides sp.

B. — Le moment dipolaire μ de la molécule est situé, par raison de symétrie, suivant la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{HOH}$. Mais pour calculer son module, on ne peut admettre que chacun des atomes H porte une charge $+ e$, l'atome O une charge $- 2e$, car on trouverait $\mu = 5{,}6.10^{-18}$ u.e.s.c.g.s., alors que la valeur expérimentale est $\mu = 1{,}87.10^{-18}$.

En comparant la valeur du rayon de la molécule d'eau à celle de la distance O-H, on voit que les protons se trouvent à l'intérieur de l'atmosphère électronique de la molécule. Bernal et Fowler [4] en ont déduit que le centre des charges négatives ne coïncide pas avec le noyau O, mais est situé en O′ (fig. 1 b) ; si l'on veut localiser les charges en H et en O′, il faut les prendre égales respectivement non pas à $+ e$, et à $- 2e$, mais à $+ e'$ et $- 2e'$. On ajuste la valeur calculée de μ sur la valeur expérimentale en choisissant OO′ = 0,15 Å, $e' \simeq + 0{,}5\, e$.

Les électrons du doublet libre se trouvent un peu repoussés par les protons hors de l'axe zz' dans le plan bissecteur des axes xOy, Bernal et Fowler ont admis qu'ils donnent une concentration d'électricité négative $- 0{,}5\, e$ dans deux régions D et D′ de ce plan (fig. 1 a). On aboutit ainsi au *modèle*

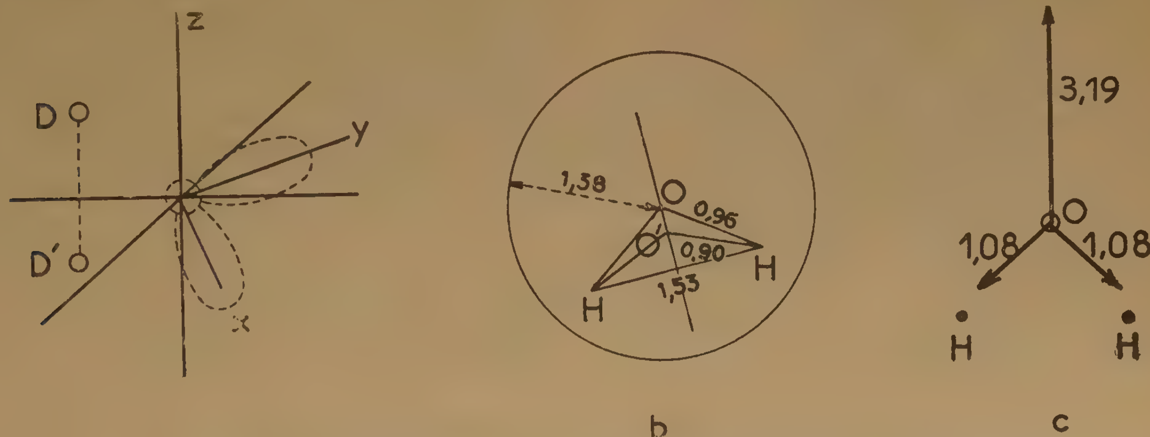


Fig. 1. — *a)* Structure tétraédrique de la molécule H_2O ; *b)* répartition des charges électriques ; *c)* moments dipolaires partiels. (*)

(*) Dans cette figure, empruntée à COULSON [11] le sens de μ est inverse du sens conventionnel.

tétraédrique de la molécule d'eau, comprenant deux régions de charge + 0,5 *e* et deux autres de charge — 0,5 *e*.

Des travaux théoriques plus récents n'ont pas apporté de modifications qualitatives essentielles à ce modèle. Mais on ne s'accorde pas sur la répartition précise des charges électriques. VERWEY [41] admet que chaque atome H porte une charge + *e'* et qu'il existe en O une charge + 6 *e*, en O' une charge — (6*e* + 2 *e'*). Pour *e'* = 0,5 *e*, la distance OO' n'est plus que 0,022 Å, ce qui s'accorde mieux que l'estimation de BERNAL et FOWLER avec la structure cristalline de la glace. LENNARD-JONES et POPLE [25] ont calculé la répartition de la densité de charge négative due au doublet libre. COULSON [11] a calculé le moment électrique total comme la somme vectorielle de trois moments partiels issus du noyau O : deux dus à chacune des liaisons OH, le troisième au doublet libre (fig. 1 c). On évalue ce dernier théoriquement à $3{,}9 . 10^{-18}$ en partant des fonctions d'onde de SLATER; les deux premiers, de façon analogue, à $1{,}42 . 10^{-18}$ à partir des fonctions d'onde, en supposant covalente la liaison OH ; pour retrouver la valeur correcte du moment de dipôle total, on suppose que la liaison est partiellement ionique, ce qui ramène son moment à $1{,}08 . 10^{-18}$.

C. — Le moment induit M, dû à la polarisation électronique que prend la molécule sous l'action du champ électrique E d'une onde de lumière visible, s'exprime par une relation tensorielle $M = [\alpha] E$, la molécule étant anisotrope. Rapporté aux axes *Ouvw* de la figure 2, le tenseur $[\alpha]$ s'écrit :

$$[\alpha] = \begin{vmatrix} \alpha_u & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_v & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_w \end{vmatrix}$$

Les polarisablités principales se déduisent en principe des mesures combinées de l'indice de réfraction, de la polarisation du rayonnement de RAYLEIGH et de la constante de KERR. Mais on ne connaît pas actuellement leurs valeurs.

D. — Le spectre de vibration de la molécule d'eau dérive de trois oscillations fondamentales [21]. Toutes trois sont théoriquement actives à la fois dans la diffusion et dans l'absorption de la lumière. Deux (S) sont totalement symétriques (fig. 2) : ν_1 =

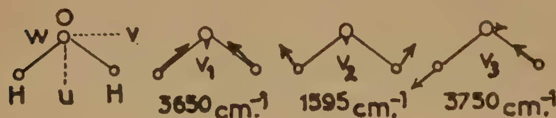


Fig. 2.— Axes de symétrie et vibrations fondamentales de H_2O.

3.654 cm^{-1} fréquence de la seule raie observée dans le spectre de diffusion (3.652 cm^{-1} calculée d'après le spectre d'absorption infrarouge) et ν_2 = 1.595 cm^{-1} observée en absorption ; la troisième est antisymétrique (A) par rapport à l'axe binaire: ν_3 = 3.756 cm^{-1} observée en absorption. On calcule les valeurs correspondantes pour des amplitudes d'oscillation infiniment petites : ν_{01} = 3.825 cm^{-1}, ν_{02} = 1.654 cm^{-1}, ν_{03} = 3.936 cm^{-1}. On voit que l'anharmonicité est forte.

On peut évaluer les fréquences ν_1 et ν_3 en les regardant [14] comme le résultat de la perturbation mutuelle de deux oscillateurs linéaires harmoniques O-H de fréquence ν_0 = 3.700 cm^{-1}. On trouve bien [9] deux fréquences à 3.650 et 3.750 cm^{-1}, mais à condition de prendre $\widehat{HOH}$ = 120°.

La diffusion de la lumière dans chaque oscillation fondamentale harmonique et d'amplitude q est définie par un tenseur de polarisabilité dérivé [t] tel que [21] :

$$M = [t]\, q\, E \qquad (1)$$

Rapportés aux axes *Ouvw* de la figure 2, ces tenseurs ont, pour des raisons de symétrie, la forme générale suivante :

$$(S) = \begin{vmatrix} \varepsilon_{uu} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{vv} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{ww} \end{vmatrix} \qquad (A) = \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon_{uv} & 0 \\ \varepsilon_{uv} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad (2)$$

Les coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww} sont, bien entendu, différents pour les oscillations ν_1 et ν_2. Les valeurs de ces coefficients ne peuvent s'obtenir par des mesures de diffusion sur la vapeur ; on n'atteint que le facteur de dépolarisation ρ :

$$\rho = \frac{6\,\delta^2}{5+7\,\delta^2} \quad \text{avec} \quad \delta^2 = \frac{\Sigma\,(\varepsilon_{uu} - \varepsilon_{vv})^2}{2\,(\Sigma\,\varepsilon_{uu})^2}$$

On ne connaît pas la valeur de ρ pour la raie 3.654 cm^{-1} du spectre RAMAN de la vapeur d'eau.

On peut faire correspondre à la vibration de fréquence ν_0 de chaque oscillateur O-H un même tenseur dérivé à symétrie cylindrique :

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 \end{vmatrix} \qquad (3)$$

On en déduit [10] l'expression des tenseurs (2) en fonction des coefficients des tenseurs (3) et de l'angle $\widehat{HOH}$.

2. Le spectre Raman de la glace.

La glace I, stable à la pression ordinaire, a un spectre RAMAN formé, à 273° K, outre de raies faibles à 200 cm^{-1} et à 600 cm^{-1}, d'une bande intense s'étendant de 3.000 à 3.600 cm^{-1} et présentant des maxima peu accentués à 3.156, 3.270, 3.390 cm^{-1} [14] ou 3.158 et 3.376 cm^{-1} [8]. Mais à 90° K, on ne trouve plus qu'une bande étroite à 3.090 cm^{-1} [38]. Les divers

auteurs ne donnent pas de mesures de polarisation ; ils ne semble pas qu'ils aient utilisé des monocristaux.

L'étude de la glace au moyen des rayons X a montré que les atomes O sont disposés dans la maille hexagonale comme l'indique la figure 3. On admet

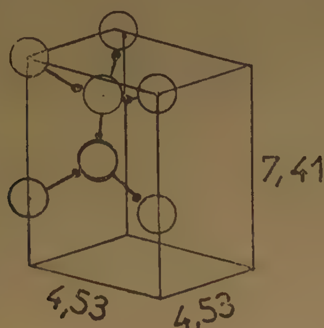


Fig. 3. — Structure de la glace.

que les atomes H, dont la position n'est pas donnée par les expériences précédentes, sont placés sur chacune des plus courtes distances O-O de la figure 3, égales à $d = 2{,}76$ Å. BARNES [1] supposa d'abord que chacun d'eux était au milieu du segment O-O ; mais on en revint bientôt à admettre l'individualité des molécules d'eau [4] : chaque atome H est alors situé à 0,96 Å de l'un des atomes O, à 1,80 Å de l'autre ; chaque atome O est entouré d'un tétraèdre d'atomes H dont deux lui sont distants de 0,96 Å, deux autres de 1,80 Å (fig. 3). Dans la structure admise par BARNES pour la glace, l'énergie de liaison entre les atomes O provenait de la résonance entre les deux structures O-H... O et O... H-O. En partant du modèle de BERNAL et FOWLER, BAUER et MAGAT [3] ont développé une théorie électrostatique de ces liaisons par hydrogène, qui fournit des valeurs convenables pour l'énergie du réseau de la glace. Des calculs analogues, faits récemment par LENNARD-JONES et POPLE [25] en réduisant les interactions des molécules d'eau à celles de dipôles, ne paraissent pas constituer un progrès sur la théorie de BAUER et MAGAT.

Cette théorie fournit une explication du fait que les fréquences ν_1 et ν_3 sont plus basses dans le spectre de la glace que dans celui de la vapeur d'eau. Adoptons le modèle moléculaire de la figure 1 *b* ; le champ électrique créé par les parties négatives des voisines immédiates d'une molécule d'eau donnée a pour action principale d'attirer les protons de celle-ci et d'accroître la distance O-H. De plus, ce champ repousse le centre O′ des charges négatives vers le noyau O, ce qui revient à la création d'un moment électrique induit et produit un accroissement secondaire de la distance O-H. Le calcul, fait pour diverses distances *d* entre noyaux O montre que l'allongement de la liaison OH s'accompagne d'une diminution de la force de rappel ; par suite, les valeurs des fréquences ν_1 et ν_3 diminuent, celle de la fréquence ν_2 est au contraire augmentée. En faisant varier *d* de ∞ à 2,72 Å, on calcule que ν_3 s'abaisse de 3.750 à 3.490 cm^{-1} ; ν_1 subit une diminution analogue et vient donc au-dessous de 3.400 cm^{-1} ; ν_2 passe de 1.595 à 1.675 cm^{-1}. Le sens de toutes ces variations est correct, leur ordre de grandeur acceptable, quoiqu'un peu faible pour les deux premières.

On a cherché également à expliquer l'extrême largeur de la bande de la glace située au-dessus de 3.000 cm^{-1}. CROSS et ses collaborateurs [14] admettent que la perturbation électrostatique produite sur une molécule d'eau par son entourage dans l'eau liquide ou solide est assez variable pour que les fréquences ν_1 et ν_3 puissent prendre tout un ensemble de valeurs formant une suite continue en apparence. BORN [5] pense que l'explication doit être cherchée dans une voie indiquée par PAULING [34]. La structure de la glace représentée par la figure 3 peut être réalisée par de nombreuses dispositions des atomes H, dont

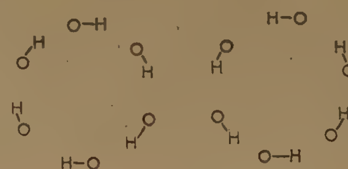


Fig. 4. — Deux répartitions locales possibles des protons dans un cristal de glace.

la figure 4 donne deux exemples. Le passage de l'une à l'autre peut être regardé comme résultant soit d'un changement d'orientation de molécules d'eau (chacune d'elles ayant quatre voisines peut prendre six orientations) soit, ce qui revient au même, d'un déplacement d'atomes H de 0,84 Å (2,76-2 × 0,96) le long d'un axe O-O. A mesure que la température s'abaisse, les passages d'une configuration à une autre deviennent plus rares et le cristal se fige dans une des configurations possibles, sans pour cela se transformer en un cristal parfait. Ces vues ont permis à PAULING de rendre compte, en particulier, du fait que la constante diélectrique de la glace est la même que celle de l'eau au-dessus de 200° K ; elles donnent évidemment une explication qualitative des variations thermiques du spectre de RAMAN. Mais BORN n'a jamais publié le résultat des calculs de fréquence dont il annonçait l'entreprise.

3. Cristaux ioniques hydratés.

La molécule d'eau partage avec la molécule d'ammoniac le privilège, dû à leur petite taille et à leur polarité électrique, de pouvoir faire partie de cristaux ioniques.

On peut distinguer deux catégories extrêmes de cristaux ioniques hydratés. Dans l'une d'elles, les molécules d'eau sont comme intercalées dans les lacunes de la structure cristalline et peuvent souvent en être enlevées sans que cette structure soit profondément altérée. Ce genre d'hydrates, dont les zéolites donnent un exemple, n'a pas été étudié du point de vue qui nous occupe. Dans la seconde catégorie d'hydrates, toutes les molécules d'eau sont groupées autour des cations, formant un ion complexe qui a la même électrovalence que le cation central, mais un diamètre bien supérieur. Des exemples simples de ce genre [37] sont donnés par le sulfate de glucinium $SO_4[Be(OH_2)_4]$, le chlorure d'aluminium $Cl_3[Al(OH_2)_6]$, le perchlorate de magnésium $(ClO_4)_2[Mg(OH_2)_6]$, le bromate de zinc $(BrO_3)_2[Zn(OH_2)_6]$. Le nombre des molécules d'eau coordonnées autour du cation dépend essentiellement du rayon de ce dernier : Be, $r = 0{,}34$ Å ; Al, $r = 0{,}57$; Mg, $r = 0{,}78$; Zn, $r = 0{,}83$.

Beaucoup de structures sont moins simples :

1° Parfois, pour satisfaire à la formule de l'hydrate, il faut que les cations partagent les molécules d'eau coordonnées autour d'eux ; il se forme ainsi des sortes de chaînes linéaires de cations entourées d'eau. C'est le cas dans $ClO_4Li\ 3\ H_2O$, dans $Cl_2Sr\ 6\ H_2O$.

2° Il arrive, en particulier dans les hydrates des sels oxygénés, que l'entourage du cation ne soit pas formé seulement par des molécules d'eau, mais complété par des atomes d'oxygène appartenant à l'anion ; il en est ainsi dans $SO_4Li\ H_2O$ où chaque ion Li^+ ($r = 0{,}78$) a pour voisins trois atomes O de SO_4 et une molécule d'eau ; dans $SO_4Cu\ 5\ H_2O$, où un ion Cu^{++} ($r \simeq 0{,}7$) est environné de quatre molécules d'eau et de deux atomes O de SO_4.

3° Dans le gypse $SO_4Ca\ 2\ H_2O$, les molécules d'eau créent la cohésion entre deux couches de SO_4Ca ; dans le sel $HgCl_4K_2\ H_2O$, elles servent avec les ions K^+, à unir entre elles les chaînes linéaires $-HgCl_2-Cl_2Hg-$.

4° La cinquième molécule d'eau dans $SO_4Cu\ 5\ H_2O$, la septième dans $SO_4Ni\ 7\ H_2O$, reliées aux anions et à d'autres molécules d'eau, jouent dans la structure un rôle beaucoup moins important que ces dernières et qui les rapprochent de la première catégorie d'hydrates mentionnée plus haut.

Dans tous ces cas, les rayons X permettent de localiser les atomes d'oxygène, mais non les atomes H. Quel que soit le mode de liaison entre le cation et l'eau qui lui est coordonnée (nous y reviendrons au § VIII) on doit admettre que ce sont les régions négatives de la molécule d'eau voisine de l'atome d'oxygène (fig. 1 *a*) qui en sont les plus proches. Le problème de l'orientation de la molécule, sinon de l'emplacement des protons, peut être abordé par les règles de PAULING, en particulier le principe de l'électrovalence [33] ; les spectres de diffusion apportent une aide très importante dans son étude.

4. Conditions d'étude des cristaux hydratés.

Les premières études sur le spectre de diffusion de l'eau de cristallisation ont été faites sur des cristaux en poudre. On trouve dans divers mémoires [22, 32, 39] des catalogues de spectres RAMAN d'environ 150 composés hydratés, sels minéraux ou organiques pour la plupart. On n'a pas tiré des conclusions nettes de cette méthode sommaire, qui rétablit l'isotropie là où l'arrangement régulier des molécules entraîne une anisotropie de la diffusion capable de donner des renseignements importants.

Pour être aussi complète que possible, l'étude expérimentale du spectre RAMAN d'un composé hydraté doit porter sur un monocristal éclairé en lumière polarisée vibrant suivant E_z ou E_y (fig. 5),

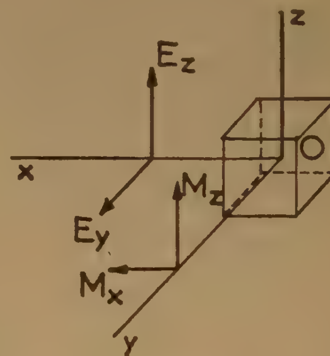


Fig. 5. — Montage d'étude de l'effet RAMAN d'un monocristal.

le rayonnement diffusé dans une direction Oy à angle droit de la direction d'éclairement Ox étant analysé en ses composantes M_x et M_z respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction d'éclairement. Le cristal est taillé en forme de parallélépipède rectangle dont les axes OX, OY, OZ sont parallèles à ceux de l'ellipsoïde des indices ou ont une orientation comme par rapport aux axes cristallographiques, si le cristal est cubique. En lui

donnant les six orientations faisant coïncider le trièdre cristallin $OXYZ$ avec le trièdre spatial $Oxyz$, la vibration incidente reste rectiligne dans le cristal et y conserve son orientation primitive si le cristal n'a pas de pouvoir rotatoire ; elle est parallèle à la direction de l'une des polarisabilités principales. En donnant à cette vibration l'orientation E_y ou E_z, on obtient dans chaque cas deux spectres RAMAN, où des mesures photométriques permettront de déterminer les carrés M_x^2 et M_z^2 des moments diffusés pour une raie de fréquence donnée.

5. Relations entre tenseurs cristallins et tenseurs moléculaires.

La diffusion d'une telle raie est caractérisée par une relation analogue à (1) :

$$M = [T]\, q\, E$$

ou :

$$M_1 = \sum_j \varepsilon_{ij}\, E_j \quad (i, j = X, Y, Z)$$

le tenseur de polarisabilité dérivé [T] se rapportant cette fois aux axes $OXYZ$ du cristal.

Au total, les mesures photométriques fournissent pour chaque raie $6 \times 2 \times 2 = 24$ données qui doivent permettre surabondamment de déterminer les coefficients du tenseur [T].

Les raies RAMAN dues aux oscillations fondamentales ν_1 et ν_3 des molécules d'eau sont toujours bien isolées dans le spectre des cristaux hydratés et il est possible de rattacher pour chaque vibration le tenseur [T] du cristal au tenseur [t] correspondant de la molécule d'eau. Toutefois, les tenseurs [T] et [t] (donné par (1) ne sont reliés par un simple changement d'axes que si la symétrie propre de la molécule d'eau, déterminée par sa situation et son orientation dans le cristal, est la même que celle de la molécule libre.

A. — Même dans ce cas, la maille cristalline contient le plus souvent plusieurs molécules formant une même famille, c'est-à-dire symétriques les unes des autres et les moments électriques induits m créés dans chacune de ces molécules par chacune des vibrations fondamentales se composent vectoriellement à chaque instant pour donner le moment résultant M diffusé par le cristal. Les diverses molécules symétriques les unes des autres forment donc un système d'oscillateurs couplés et le moment M dépend des relations de phase qui existent entre les vibrations fondamentales des molécules isolées, que l'on doit regarder comme cohérentes. Ce couplage des oscillateurs fut justement introduit par CABANNES [7] à propos de l'étude de l'eau du gypse et systématiquement utilisé depuis lors [12]. A partir d'une des molécules d'eau de la plus petite maille du gypse, on peut obtenir les trois autres par inversion et transposition.

L'une des oscillations fondamentales (S) ou (A) de la molécule (fig. 2) donne par couplage une oscillation antisymétrique par rapport au centre (inactive dans la diffusion de la lumière) et une oscillation symétrique active. Celle-ci se dédouble en une oscillation symétrique (s) par rapport aux axes binaires, où les molécules symétriques 1 et 2 vibrent en phase et une oscillation antisymétrique (a) où les vibrations des molécules sont en opposition de phase. Les oscillations fondamentales (s) et (a) du cristal n'ont pas en général même fréquence. Les tenseurs de polarisabilité dérivés qui leur correspondent sont :

$$[T]_s = [t']_1 + [t']_2 \qquad [T]_a = [t']_1 - [t']_2$$

$[t']_1$ et $[t']_2$ désignent les tenseurs de polarisabilité dérivés relatifs à l'oscillation fondamentale considérée de la molécule, rapportées aux axes $OXYZ$. On passe du tenseur [t] au tenseur [t'] en appliquant aux composantes du premier les formules relatives au changement d'axes $Ouvw \to OXYZ$.

L'effet du couplage a pu être observé dans deux cas au moins : celui du gypse [30] où l'on distingue les raies 3.402,5 (Sa) et 3.404,5 (Ss) ; 3.496,5 (As) et 3.498 (Aa) ; celui du perchlorate de lithium, où le couplage des vibrations ν_1 produit deux raies de fréquences 3.522 et 3.547 cm^{-1} [13].

Si le couplage ne produit pas un écart de fréquences mesurable entre les diverses vibrations qui en résultent, tout se passe comme si les vibrations composantes étaient incohérentes et les intensités diffusées par toutes les molécules couplées s'ajoutent simplement [24].

B. — La symétrie propre des molécules d'eau dans le cristal peut être inférieure à celle de la molécule libre. Les tenseurs (2) peuvent contenir alors des termes supplémentaires plus ou moins importants et les tenseurs [T] sont modifiés.

C. — Certains cristaux contiennent plusieurs familles de molécules d'eau dont la symétrie propre peut être différente. Les fréquences dérivées des vibrations ν_1, ν_2, ν_3 sont différentes pour les différentes familles, d'où une complexité supplémentaire du spectre.

6. L'orientation des molécules d'eau.

A. — Les calculs relatifs aux tenseurs [t], [t'], [T] exigent que l'on connaisse la symétrie des molécules d'eau dans le cristal. Cela suppose qu'on ait déterminé la position des atomes O au moyen des rayons X et celle des atomes H ou, plus simplement, l'orienta-

tion de la molécule d'eau. C'est sur ce dernier point que l'étude de l'effet RAMAN peut donner des indications.

Les cristaux hydratés étudiés avec soin au moyen des rayons X et de l'effet RAMAN sont actuellement assez peu nombreux. En voici la liste : sulfate de lithium, SO_4Li_2 H_2O [40] ; chlorure de mercure et de potassium $HgCl_4K_2$ H_2O [42] ; gypse, $SO_4Ca\,2\,H_2O$ [7] ; acide oxalique $C_2O_4H_2$ 2 H_2O [26] ; chlorure cuivrique Cl_2Cu 2 H_2O [30] ; chlorure de cuivre et de rubidium, $CuCl_4Rb_2$ 2 H_2O [30] ; perchlorate de lithium, ClO_4Li 3 H_2O [13] ; sulfate de glucinium, SO_4Be 4 H_2O [30] ; sel de Seignette $C_4H_4O_6NaK$ 4 H_2O [9] ; chlorure d'aluminium, Cl_3Al 6 H_2O [20] ; chlorure de strontium Cl_2Sr 6 H_4O [42]; chlorure de magnésium, Cl_2Mg 6 H_2O [42] ; bromate de zinc $(BrO_3)_2$ Zn 6 H_2O [42] ; perchlorate de zinc, $(ClO_4)_2Zn$ 6 H_2O [42]; alun, $(SO_4)_2AlK$ 12 H_2O [28]. On possède en outre une étude complète du spectre RAMAN des cristaux suivants dont la structure est inconnue : chlorure de baryum, Cl_2Ba 2 H_2O [19] ; sulfate de manganèse, SO_4Mn 4 H_2O [18] ; phosphate monosodique PO_4H_2 Na 2 H_2O [17].

B. — Le tenseur [t] relatif à la vibration ν_3 ne contient qu'une composante ε_{uv}, si la molécule garde sa symétrie. Les composantes du tenseur [t′] ne dépendent donc, au facteur ε_{uv} près, que de combinaisons des cosinus directeurs du trièdre *Ouvw* par rapport au trièdre *OXYZ*, c'est-à-dire de l'orientation de la molécule d'eau dans le cristal. La mesure photométrique de l'intensité d'une raie dérivée de la vibration ν_3 donne les carrés des composantes de son tenseur [T], puis ceux du tenseur [t′], d'où l'on peut déduire, en principe, l'orientation cherchée.

La méthode a été appliquée au sel ClO_4Li 3 H_2O [13]. Les rayons X indiquent que dans ce cristal hexagonal les atomes O de six molécules d'eau, disposées en octaèdre presque régulier autour des atomes Li, sont dans des plans de symétrie ; on peut supposer que les molécules H_2O sont situées dans ces plans ou leur sont perpendiculaires. Dans les deux cas, l'orientation mutuelle des trièdres *Ouvw* et *OXYZ* ne dépend que d'un seul angle θ. L'étude du spectre, dont les raies sont fines, permet de déduire que c'est la seconde des deux hypothèses faites sur l'orientation qui est correcte et de calculer l'angle θ. Les atomes H sont orientés, comme il fallait s'y attendre, vers des atomes O des ions ClO_4^-.

La même méthode a été appliquée au sel Cl_2Ba 2 H_2O [19]. Dans le cas des sels Cl_2Cu 2 H_2O [30] et Hg Cl_4K_2 2 H_2O [41], on a seulement montré que l'orientation des molécules d'eau déduite du principe d'électrovalence conduit pour le spectre de diffusion à des prévisions en accord avec l'expérience. Dans d'autres cas, comme celui de Cl_3Al 6 H_2O, on ne réussit pas à faire correspondre aux raesi RAMAN observées un tenseur expérimental satisfaisant [20]. D'autres recherches sont en cours sur les composés énumérés en A.

C. — On peut, d'autre part, étudier l'orientation des molécules d'eau dans les cristaux par la résonance magnétique nucléaire, qui permet de localiser les protons. Les composés SO_4Li H_2O, Hg Cl_4K_2 H_2O, SO_4Ca 2 H_2O, Cl_2Cu 2 H_2O, sont étudiés par cette méthode. La comparaison des deux méthodes fera l'objet de discussions au cours du colloque.

7. Les tenseurs de polarisabilité dérivés.

Connaissant l'orientation des molécules d'eau, l'étude photométrique des raies dues aux oscillations ν_1, ν_2 et ν_3 peut fournir des renseignements sur les valeurs des coefficients de polarisabilité dérivés des tenseurs (2). La présence de trois coefficients diagonaux dans les tenseurs [S] — en supposant que les molécules ont la symétrie C_{2v} — rend les expressions des tenseurs [t′] beaucoup plus complexes que pour la vibration ν_3. Cependant, on a obtenu les résultats suivants :

1° Dans le cas du gypse, CABANNES et AYNARD [7] avaient tiré de leurs mesures les valeurs suivantes relatives à ν_1 :

$$|\varepsilon_{uu}| \simeq |\varepsilon_{vv}| \simeq \frac{1}{2}|\varepsilon_{ww}|$$

Mais une erreur dans les mesures [6] ne permet plus de tenir ces valeurs pour exactes.

2° Pour le sel ClO_4Li 3 H_2O [13], on a trouvé pour ν_3 et ν_1 :

$$\varepsilon_{uv} = 0{,}2_2,\quad \varepsilon_{ww} = 0{,}2,\quad \varepsilon_{uu} + \varepsilon_{vv} = 1{,}0_5 \qquad (4)$$

De plus, ces deux dernières quantités sont de même signe (et non de signes contraires, comme on l'avait indiqué initialement par erreur). Pour ν_2 :

$$\varepsilon_{uu} \simeq -\varepsilon_{vv},\quad \varepsilon_{ww} \simeq 0$$

3° Pour le sel Cl_2Ba 2 H_2O [19], on trouve, en rectifiant certaines inexactitudes (voir discussion), que les tenseurs ν_1 des deux familles de molécules d'eau ont des coefficients dont la grandeur relative est compatible avec les relations (4), ε_{uu} et ε_{vv} étant de même signe.

4° Pour les sels Cl_2Cu 2 H_2O et Cl_2Cu 2 Cl Rb 2 H_2O, les valeurs relatives aux tenseurs ν_1 et ν_3 sont voisines de celles du perchlorate de lithium; mais pour ν_2, on a plutôt :

$$|\varepsilon_{uu}| \simeq 2\,|\varepsilon_{vv}|,\quad \varepsilon_{ww} = 0.$$

A partir des relations numériques (4), discutons les signes et les valeurs relatives des coefficients du tenseur ν_1. Le fait que $\varepsilon_{uu} + \varepsilon_{vv}$ a le même signe que

ε_{vv} est en désaccord qualitatif avec les prévisions de la théorie connue de SILBERSTEIN. Mais MATOSSI ([31]) a montré qu'en introduisant des polarisabilités atomiques variables, il était possible de rendre compte de cette similitude de signe. En outre, les raisonnements de MATOSSI le conduisent à estimer que $\varepsilon_{uu} > \varepsilon_{vv}$, ce qui fournit les valeurs :

$$\varepsilon_{uu} = 0{,}8, \quad \varepsilon_{vv} = 0{,}2_5, \quad \varepsilon_{ww} = 0{,}2 \qquad (5)$$

CHAPELLE et GALY ([10]) procèdent autrement : à l'aide des données (4), ils calculent les coefficients ε_1 et ε_2 du tenseur (3) pour un oscillateur O-H, puis, en admettant que ces coefficients ont le même signe (*) et que la molécule d'eau est symétrique, les tenseurs [S] et [A] ; on trouve :

$\widehat{HOH}$	ε_{uu}	ε_{vv}	ε_{ww}	ε_{uv}	
95°	0,49	0,55	0,19	0,33	
110°	0,41	0,64	0,19	0,29	(6)
120°	0,36	0,70	0,19	0,31	

La méthode, plus simple que celle de MATOSSI, donne pour ε_{uu} et ε_{vv} des valeurs relatives inversées. CHAPELLE et GALY ont montré qu'à partir des valeurs (6) pour $\widehat{HOH} = 120°$, on calcule des tenseurs [T] qui s'accordent qualitativement avec ceux que donne l'expérience pour $Cl_2Ba\ 2\ H_2O$; mais un échange des valeurs de ε_{uu} et ε_{vv} ne modifierait pas le résultat du calcul et les valeurs (5) conduiraient aussi à un accord suffisant. Par contre, dans le spectre du composé $Cl_2Cu\ 2\ H_2O$, l'expérience donne pour les raies dérivées de ν_1 des tenseurs [T] compatibles avec les valeurs (5) seulement.

Les données expérimentales montrent bien, en tous cas, que les valeurs des coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww}, ε_{uv} varient d'un cristal hydraté à l'autre, ce qui n'a rien de surprenant, la fréquence et la largeur des raies variant également (§ VIII et § IX). Les nombres (6) suggèrent que ces variations sont liées à celles de l'angle $\widehat{HOH}$, dont la valeur est commandée par la disposition des anions au voisinage de la molécule d'eau. Le cas du cristal ClO_4Li est favorable, parce que les distances O-O sont grandes et que les molécules d'eau conservent leur symétrie.

Dans le cas du gypse [30], il est même impossible d'expliquer les résultats expérimentaux concernant la vibration ν_3 en lui attribuant un tenseur [A] de trace nulle tel que celui donné par (2). En supposant que les deux liaisons O-H de la molécule d'eau sont différentes et qu'il leur correspond deux tenseurs de la forme (3) avec des coefficients ε_2 identiques, mais des coefficients ε_1 et ε'_1, on trouve dans le tenseur [A] des termes diagonaux, dans le tenseur [S] un terme transversal.

(*) Cette hypothèse est contraire à ce que prévoit la théorie de SILBERSTEIN, mais s'accorde avec les calculs de BELL et LONG sur H_2 (*Proc. Roy. Soc. A*, 1950, **203**, p. 364).

8. Fréquences des bandes de l'eau.

A. — Les fréquences des bandes RAMAN produites par les vibrations ν_1 et ν_3 sont toujours plus basses dans le spectre des cristaux ioniques hydratés que dans celui de la vapeur d'eau. Suivant la nature du cristal, la valeur de ν_1 varie entre 3.550 cm^{-1} ($ClO_4Li\ 3\ H_2O$) et 2.940 cm^{-1} ($SO_4Be\ 4\ H_2O$); celle de ν_3 entre 3.575 et 3.215 cm^{-1} (pour les mêmes sels).

La fréquence ν_2 de l'eau dans les cristaux est toujours plus élevée que pour la vapeur.

Les règles d'électrovalence indiquent que, le plus souvent, les deux régions négatives du modèle tétraédrique de la molécule d'eau se dirigent vers un même cation, parfois chacune vers un cation différent ($ClO_4Li\ 3\ H_2O$, $Cl_2Sr\ 6\ H_2O$), plus rarement l'une vers un cation, l'autre vers une molécule d'eau ($SO_4Ni\ 7\ H_2O$, $SO_4Cu\ 5\ H_2O$) ou toutes deux vers des molécules d'eau (derniers exemples). Les régions positives s'orientent le plus souvent vers des anions, parfois vers des molécules d'eau (mêmes exemples).

Quelle est la nature de la liaison cation-eau ? Dans un petit nombre de cas, concernant les métaux de transition, cette liaison est essentiellement de nature covalente : on en a la preuve dans le diamagnétisme de l'alun de cobalt et de rubidium ([23]) et dans le dédoublement optique du chlorure de cobaltidiaquodiéthylènediamine ([27]). Mais dans les composés hydratés de métaux plus électropositifs que les précédents, la liaison cation-eau est essentiellement électrostatique : on tire, par exemple, des tables de PAULING ([35]) les pourcentages suivants de caractère ionique de la liaison : Be, 63 ; Mg, 73 ; Li, 80.

Le cation hydraté forme un ion complexe dont le nombre de coordination dépend du métal et qui possède des oscillations fondamentales. La pulsation cation-OH_2 a une fréquence située entre 350 et 400 cm^{-1} pour les complexes $Mg(OH_2)_6$, $Zn(OH_2)_6$ ([29]) $Cu(OH_2)_2$ ([30]), $Mn\ (OH_2)_4$ ([18]).

B. — Les influences électrostatiques auxquelles est soumise une molécule d'eau dans un cristal ionique peuvent se prévoir par un raisonnement calqué sur celui de BAUER et MAGAT ([3]) : le champ de COULOMB du cation et celui de l'anion contribuent à accroître la distance O-H et produisent une variation des fréquences ν_1, ν_2 et ν_3 dont le sens est bien celui que montre l'expérience.

Un cation crée un champ électrostatique d'autant plus intense que sa charge Ze est plus forte et son rayon r plus faible ; on peut définir son *pouvoir polarisant* par le quotient $\frac{Z}{r}$ (voir tableau II).

L'étude de la distribution des électrovalences permet aussi de définir l'*intensité* de la liaison électrostatique cation-eau ([2], [16]).

On s'attend à observer que les fréquences ν_1 et ν_3 sont d'autant plus abaissées que le pouvoir polarisant du cation et l'intensité de la liaison sont plus grands.

D'autre part, l'anion doit exercer sur la déformation, et par suite sur les fréquences d'une molécule d'eau, une action d'autant plus forte qu'il est moins polarisable et qu'il est situé à une distance plus faible de cette molécule. Les distances observées, en particulier pour O-H...O dans le cas où l'anion complexe contient de l'oxygène, sont parfois inférieures à la somme des rayons de la molécule d'eau (1,4 Å) et de l'atome d'oxygène (1,32 à 1,40 Å). Dans les cas extrêmes (« liaisons par hydrogène » très courtes) on peut se demander si la théorie électrostatique des déformations est encore valable et si des effets d'échange quantiques n'entrent pas en jeu.

Les actions électrostatiques subies par une molécule d'eau dans un cristal ionique sont donc multiples. Il est impossible de faire la part de chacune d'elles par une comparaison empirique des spectres de cristaux ayant le même type de structure et dans lesquels un seul facteur varierait : une telle comparaison est nécessairement beaucoup trop restreinte, car des modifications de la valence ou de la nature du cation et de l'anion entraînent des changements importants de la structure cristalline.

Les nombres suivants concernent une série de chlorures hydratés de cations divalents ; encore n'ont-ils pas tous le même type de structure. On a indiqué le pouvoir polarisant $\frac{Z}{r}$ du cation, la distance δ = O-H... Cl et les valeurs des fréquences des bandes dérivées des vibrations ν_1 et ν_3.

Tableau I

Composé	$Cl_2Sr\ 6\ H_2O$ (42)	$Cl_2Ca\ 6\ H_2O$ (42)	$Cl_2Mg\ 6\ H_2O$ (42)
$\frac{Z}{r}$	1,7	1,9	2,6
δ	3,1	—	3,2 à 3,3
ν_1	3425	3400	3340
ν_3	3465		3510

Le tableau II, plus étendu, se rapporte à des composés de formules et de types cristallins plus divers. *I* désigne l'intensité de la liaison électrostatique, $\Delta\nu$ la largeur approximative des raies ou bandes, en cm^{-1} (30).

9. Largeur des bandes de l'eau.

Elle varie beaucoup d'un cristal à l'autre, comme le montrent les nombres du tableau II

Tableau II

Composé	$Cl\ O_4Li\ 3\ H_2O$ (13)	$(Cl\ O_4)_2Zn\ 6\ H_2O$ (42)	$Cl_2\ Sr\ 6\ H_2O$ (42)	$Hg\ Cl_4K_2H_2O$ (42)	$SO_4Ca\ 2\ H_2O$ (7)
$\frac{Z}{r}$	1,3	2,4	1,7	1,8	1,9
I..........	$2.\ \frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$			
δ	2,96	2,98	3,1	3,3	2,7
ν_1	3522 3547	3505	3425	3411 70 3432	3402 3404
$\Delta\nu_1$	5	50	50	35	20
ν_3	3574		3465	3475	3496 3498
$\Delta\nu_3$	5			75	20

Composé	$Cl_2Cu\ 2\ H_2O$ (30)	$Cl_2Mg\ 6\ H_2O$ (42)	$(BrO_3)_2Zn\ 6\ H_2O$ (42)	$Cl_3Al\ 6\ H_2O$ (20)	$SO_4Be\ 4\ H_2O$ (30)
$\frac{Z}{r}$	2,8	2,6	2,4	5,3	5,9
I..........			$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
δ	3,06	3,2 à 3,3	2,7	3,1	2,6
ν_1	3360	3340	3280	3038 ? 3071 ?	2940
$\Delta\nu_1$	35	45	120	larges	170
ν_3		3510		3290 ?	3215
$\Delta\nu_3$		55		larges	380

L'explication de cette largeur par variation d'orientation des molécules d'eau (§ II), admissible pour la glace, l'est beaucoup moins pour les sels hydratés, sauf peut-être pour ceux dont la maille contient de nombreuses molécules d'eau, comme $(SO_4)_3Al_2$ 18 H_2O, PO_4Na_3 $12H_2O$,CO_3 Na_2 $10H_2O$. Ces composés, dont la structure cristalline est d'ailleurs inconnue, ont en effet des bandes très larges entre 3.000 et 3.500 cm^{-1} ; mais certains hydrates de composition simple, comme SO_4Be 4 H_2O, ont également des bandes très larges. Le tableau II montre qu'il existe une certaine corrélation entre la largeur des bandes et l'abaissement de leur fréquence moyenne.

L'origine de cette largeur peut avoir, selon les cas, les causes suivantes :

1° L'absence de séparation des raies qui dérivent d'une même vibration pour l'une des causes indiquées au § V. L'étude de monocristaux, en lumière polarisée, permet souvent de distinguer des raies là où les études faites sur les poudres ne le permettent pas ;

2° La différence des distances entre les diverses molécules d'eau de la maille et les ions les plus proches. Cela se produit, par exemple, dans SO_4Cu 5 H_2O ; dans SO_4Mg 7 H_2O où les distances O-H...O varient de 2,64 à 2,89 Å ; dans Cl_2Mg 6 H_2O, où les distances Mg-OH_2 et O-H...Cl ont plusieurs valeurs différentes pour différentes familles de molécules d'eau. Il peut en résulter des variations notables des fréquences ;

3° L'anharmonicité des oscillations, particulièrement forte dans le cas où les atomes légers d'hydrogène y prennent part, permet l'apparition de couplages entre les diverses oscillations fondamentales. En particulier, le couplage entre oscillations de la molécule d'eau et les oscillations des groupes cation-OH_2 ou les oscillations externes du réseau cristallin peut produire une modulation des premières, qui est une cause d'élargissement.

Dans le spectre RAMAN du sel de Seignette $C_4H_4O_6Na$ K 4 H_2O, CHAPELLE ([9]) a observé que l'abaissement de la température entraînait une diminution de la largeur de certaines bandes de l'eau seulement. Des expériences de ce genre pourraient apporter une contribution utile à l'étude de la largeur des bandes. Mais il semble que tous les mécanismes invoqués plus haut ne puissent expliquer l'extrême largeur observée dans le cas simple de SO_4Be 4 H_2O par exemple.

10. Effet d'écran dans les sels hydratés.

Indiquons enfin des résultats qui ne concernent pas la molécule d'eau elle-même, mais son influence sur les interactions ioniques. L'expérience montre que les fréquences propres d'anions complexes (NO_3, BrO_3) sont beaucoup moins perturbées dans les sels hydratés que dans les sels anhydres : la dégénérescence de leurs vibrations fondamentales se conserve, alors qu'elle est supprimée dans le champ du cation dont l'anion n'est pas séparé par des molécules d'eau ; les fréquences se rapprochent de la valeur qu'elles ont en solutions diluées à mesure que croît le nombre des molécules d'eau contenues dans la maille ([39]).

BIBLIOGRAPHIE

(1) BARNES. — *Proc. Royal Soc.*, A, 1929, **125**, p. 670.
(2) BEEVERS et SCHWARTZ. — *Zeits. Kristal.*, 1935, **91**, p. 157.
(3) BAUER et MAGAT. — *Journ. Phys. France*, 1938, **9**, p. 319.
(4) BERNAL et FOWLER. — *Journ. Chem. Physics*, 1933, **1**, p. 515.
(5) BORN. — *Nature*, 1946, **158**, p. 830.
(6) CABANNES, COUTURE et MATHIEU. — Communication à ce colloque.
(7) CABANNES et RIOLS. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1934, **198**, p. 30.
(8) CABANNES et AYNARD. — *Journ. Phys. France*, 1942, **3**, p. 137.
(9) CHAPELLE. — *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 1950, **73**, p. 511.
(10) CHAPELLE et GALY. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1953, **236**, p. 1653.
(11) COULSON. — *Proc. Royal Soc.*, A, 1951, **207**, p. 63.
(12) COUTURE et MATHIEU. — *Journ. Phys. France*, 1949, **10**, p. 175.
(13) COUTURE et MATHIEU. — *Acta Crystall.*, 1952, **5**, p. 571.
(14) CROSS, BURNHAM et LEIGHTON. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, p. 1134.
(15) DENNISON et DARLING. — *Phys. Review*, 1940, **57**, p. 128.
(16) EVANS. — *Crystal Chemistry*, Cambridge, 1946, p. 278.
(17) GALY. — *Journ. Phys. France*, 1951, **12**, p. 827.
(18) GALY. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1951, **233**, p. 1181.
(19) GALY. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1952, **235**, p. 1504.
(20) GALY. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1953, **236**, p. 284.
(21) HERZBERG. — *Infrared and Raman Spectra*, New-York. 1945, p. 280 et p. 242.
(22) HIBBEN. — *The Raman Effect*, New-York, 1939, p. 330.
(23) JOOS. — *Ann. Physik*, 1937, **28**, p. 54.
(24) KASTLER. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1944, **219**, p. 167.
(25) LENNARD-JONES et POPLE. — *Proc. Royal Soc.*, A, 1951, **205**, p. 155.
(26) MARIGNAN. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1948, **15**, p. 352.
(27) MATHIEU. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, p. 692.
(28) MATHIEU et TOBAILEM. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1950, **231**, p. 127.
(29) MATHIEU. — *C. R. Acad. Sciences Paris*, 1950, **231**, p. 896.
(30) MATHIEU et COUTURE. — Résultats inédits.
(31) MATOSSI. — Communication privée et *Zeits. Natürforsch.*
(32) NAYAR. — *Proc. Ind. Acad. Sciences*, 1938, **8**, p. 419.
(33) PAULING. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1929, **51**, p. 1010.
(34) PAULING. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, p. 2680.
(35) PAULING. — *The Nature of Chemical Bond*, New-York, 1944, p. 70.
(36) STUART. — *Molekülstruktur*, Berlin, 1934, p. 362.
(37) *Strukturberichte*, Leipzig, 1928 à 1939, passim.
(38) SUTHERLAND. — *Proc. Royal Soc.*, A, 1933, **141**, p. 535.
(39) THEIMER. — *Monatsh. Chemie*, 1950, **81**, p. 301.
(40) VASSAS. — Communication à ce colloque.
(41) VERWEY. — *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, p. 887.
(42) WEIL. — Résultats inédits.

DISCUSSION

M. Poulet. — Nous avons pensé pouvoir expliquer la largeur particulièrement grande des bandes de l'eau dans $SO_4Be(OH_2)_4$ en considérant une perturbation de la liaison OH de la molécule d'eau par une interaction électrostatique due à l'atome O de l'anion SO_4 le plus proche. Les vibrations de basse fréquence, qui font varier les distances des ions SO_4^{--} et $Be(OH_4)^{++}$, pourraient influencer les fréquences de vibration de l'eau. Nous avons effectué le calcul de la fréquence en fonction de la distance O-O : on obtient une courbe analogue à celle de MM. Bauer et Magat (*Journal de Physique*, 1938, **9**, p. 319) dont la pente décroît trop lentement pour expliquer la diminution de la largeur des raies lorsque la distance O-O passe de 2,6 à 3,0 Å.

M. Lecomte. — Au Laboratoire des Recherches Physiques, on a trouvé récemment une structure fine dans des bandes d'absorption infrarouges de gypse, attribuables à la présence de l'eau de cristallisation. Ce résultat provisoire conduirait à penser qu'il s'agit de librations des molécules d'eau. Il ne semble pas s'agir d'un effet d'interférences, car il s'observe avec des épaisseurs de gypse différentes.

M. Bernal. — Je tiens à signaler qu'il faut se rendre compte de l'effet des librations sur la largeur de la bande. C'est pour cette raison que des expériences systématiques avec variation de température, substitution de H par D et distinction de l'absorption des sels hydratés où il se forme des liaisons hydroxyliques (fluorures et oxyacides) de celles où ils ne s'en forme pas (halogénures) aurait une très grande valeur. On pourrait s'attendre dans certains cas à avoir une bande à structure fine, dans d'autres à voir varier la largeur de la bande.

M. Ubbelohde. — Au lieu de modifier la température, il doit être intéressant d'étudier la modification de largeur de bande lorsque l'on substitue du deutérium à de l'hydrogène.

M. Wooster. — Je voudrais demander si l'on connaît un cas flagrant de contradiction entre les résultats de l'étude du spectre Raman et les résultats de diffraction des rayons X ?

M. J. P. Mathieu. — L'étude de la position des molécules d'eau dans les monocristaux s'est toujours appuyée sur les résultats de l'étude aux rayons X. Nous n'avons jamais rencontré de contradiction entre les résultats fournis par ces deux méthodes dans les cristaux que nous avons étudiés : ClO_4Li, 3 H_2O ; $(ClO_4)_2Zn$, 6 H_2O ; Cl_2Cu, 2 H_2O ; Cl_2Cu, 2 ClRb, 2 H_2O ; $HgCl_4K_2$, H_2O. Dans certains cas (SO_4Be, 4 H_2O), la diffusion de la lumière donne des résultats difficiles à interpréter ; dans d'autres (gypse), elle ne permet pas de décider entre plusieurs orientations de la molécule d'eau. Le seul cas qui semble présenter actuellement de véritables difficultés, du point de vue qui nous occupe, est celui de SO_4Li_2, H_2O (voir communication de Mme Vassas).

ÉTUDES SUR LE SPECTRE RAMAN DE L'EAU DE CRISTALLISATION DU GYPSE

par Jean CABANNES, Lucienne COUTURE et Jean-Paul MATHIEU

(Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne)

Une étude (1) faite en 1941 sur un monocristal a permis d'observer à 3.404 cm^{-1} une bande dérivée de la vibration symétrique S de la vapeur d'eau (ν_1 = 3.650 cm^{-1}) et une autre à 3.494 cm^{-1} provenant de la vibration antisymétrique A (ν_3 = 3.750 cm^{-1}). Des mesures photométriques, faites sur ces deux bandes pour diverses orientations du cristal, ont paru confirmer l'orientation des molécules d'eau proposée par Wooster (2) et permettre de conclure qu'au cours de l'oscillation S, caractérisée par la coordonnée normale ξ, les polarisabilités principales A, B, C de la molécule d'eau (fig. 1) varieraient suivant la relation :

$$\frac{\partial A}{\partial \xi} \simeq \frac{\partial B}{\partial \xi} \simeq -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial \xi} \qquad (1)$$

ou avec les notations du rapport (3) :

$$\varepsilon_{uu} \simeq \varepsilon_{vv} \simeq -\frac{1}{2}\varepsilon_{ww}$$

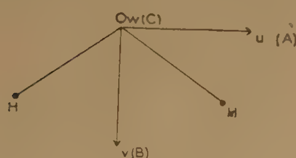


Fig. 1.

Ce résultat étant en contradiction avec celui que l'on déduit de l'étude du cristal ClO_4Li, 3 H_2O (4), nous l'avons examiné de nouveau et nous nous sommes aperçus qu'une erreur expérimentale s'était introduite dans l'étude précédente : la direction prise pour celle du clivage fibreux était en réalité celle du clivage vitreux. Les relations (1) n'ont plus alors de fondement.

Une nouvelle étude a été alors entreprise par deux d'entre nous (L. C. et J. P. M.) sur un cristal taillé en forme de parallélépipède ayant des arêtes parallèles aux directions suivantes (fig. 2) : $X_1(n_g)$, X_2 (axe binaire), X_3 (n_p). Le faisceau incident était polarisé et la lumière diffusée analysée. Ces mesures ont donné les résultats suivants :

1) On a observé une raie fine et faible à 1.632 cm^{-1}, déjà vue par Krishnan (5) et attribuée par lui à une des vibrations du groupe SO_4. Celles-ci ayant été complètement classées par Rousset et Lochet (6), nous pensons qu'il s'agit ici de la vibration ν_2 de l'eau.

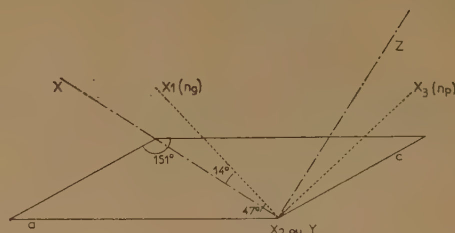


Fig. 2.

2) On a pu mettre en évidence une légère différence de fréquence entre les composantes Sσ et Sα (1) d'une part, Aσ et Aα de l'autre :

ν_1 S α = 3.402,5 cm^{-1} S σ = 3.404,5 cm^{-1}.

ν_2 A σ = 3.496,5 cm^{-1} A α = 3.498 cm^{-1}.

3) Les tableaux d'intensités relatives de ces raies ont les coefficients suivants :

S (S σ + S α)			A (A σ + A α)		
64	10	19	2	8,5	2,5
	14	2,5		240	14
		14			6

On passe de chacun des tenseurs de polarisabilité dérivés relatifs à une molécule d'eau à celui qui est relatif au cristal, connaissant les cosinus directeurs des axes $Ouvw$ de cette molécule d'eau par rapport aux axes du trièdre $OX_1X_2X_3$. En adoptant les coordonnées de WOOSTER, on trouve le tableau suivant des cosinus directeurs (*) :

	u	v	w
X_1	— 0,620	0,628	0,465
X_2	— 0,760	— 0,611	— 0,205
X_3	0,157	— 0,483	0,853

a) Vibration ν_3. Le tenseur de polarisabilité dérivé relatif à la vibration ν_3 de la molécule d'eau ne possède en principe qu'une composante :

$$\varepsilon_{uv} = \frac{\partial (A + B)}{\partial \xi}$$

Les valeurs relatives des coefficients du tableau d'intensité A ne font intervenir que des combinaisons des cosinus directeurs précédents. En les rapportant arbitrairement à la valeur 6 du dernier coefficient, afin d'être comparable au tableau A, on trouve :

$$\varepsilon^2_{uv} \begin{vmatrix} 150 & 2,5 & 31 \\ & 215 & 18 \\ & & 6 \end{vmatrix}$$

Le désaccord avec le tableau A est manifeste. On doit remarquer que, partant d'un tenseur réduit à la composante ε_{uv}, donc ayant une trace nulle, un changement d'axes quelconque ne peut conduire qu'à un tenseur de trace nulle, et qu'il est impossible que les carrés de ses composantes contiennent un seul terme diagonal beaucoup plus important que les autres, comme c'est le cas pour le tableau A.

On est donc conduit à penser que le tenseur de polarisabilité dérivé relatif à la vibration ν_3 de la molécule d'eau est sensiblement modifié lorsque cette molécule fait partie d'un cristal de gypse et que les termes diagonaux doivent y apparaître. Cela indiquerait [3] que les deux liaisons O-H de cette molécule ne sont plus équivalentes.

(*) Le tableau que l'on obtient en prenant les axes OXYZ de la figure 2, au lieu du trièdre $OX_1X_2X_3$, ne diffère pas de façon importante de celui qui avait été adopté à titre d'approximation dans la première étude [1].

b) Vibration ν_1. En admettant les valeurs des coefficients de polarisabilité dérivés relatifs à la molécule d'eau dans $ClO_4Li, 3 H_2O$, on a les deux tenseurs suivants ; soit :

$$\varepsilon_{uu} = 0,26 \quad \varepsilon_{vv} = 0,78 \quad \varepsilon_{ww} = 0,19$$

d'où le tableau suivant d'intensités :

$$\begin{vmatrix} 40 & 7,5 & 7 \\ & 40 & 5,5 \\ & & 22 \end{vmatrix} ;$$

ou bien :

$$\varepsilon_{uu} = 0,78 \quad \varepsilon_{vv} = 0,26 \quad \varepsilon_{ww} = 0,19$$

d'où :

$$\begin{vmatrix} 43 & 13 & 3 \\ & 44 & 9 \\ & & 10 \end{vmatrix} .$$

On améliore l'accord entre le premier de ces deux tenseurs et le tenseur expérimental en admettant que l'on a un terme $\varepsilon_{uv} \neq 0$. Cette hypothèse résulterait de la non-équivalence des liaisons O-H.

c) Vibration ν_2. On a ε_{11} seul différent de zéro. Si l'on prend, d'après $ClO_4Li, 3 H_2O$ [4] :

$$\varepsilon_{uu} = -\varepsilon_{vv} \quad \varepsilon_{ww} = 0$$

on aboutit ici encore à un désaccord avec l'expérience.

Dans le cristal de gypse, la molécule d'eau semble donc trop perturbée pour que son spectre de RAMAN fournisse aucun argument pour ou contre la structure proposée par WOOSTER.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. CABANNES et R. AYNARD. — *Journal de Physique*, 1942, **8**, p. 137.
(2) W. WOOSTER. — *Zeits. Kristall.*, 1936, **94**, p. 375.
(3) J. P. MATHIEU. — Rapport au présent colloque.
(4) L. COUTURE et J. P. MATHIEU. — *Acta Crystallographica*, 1952, **5**, p. 571.
(5) R. S. KRISHNAN. — *Proc. Ind. Acad. Science*, 1945, **22**, p. 274.
(6) A. ROUSSET et R. LOCHET. — *Journal de Physique*, 1945, **6**, p. 57.

LES BANDES DE L'EAU DANS LES MONOCRISTAUX DE SULFATE DE MAGNÉSIUM ET DE SULFATE DE ZINC HYDRATÉS $SO_4 Mg (H_2O)_7$ et $SO_4 Zn (H_2O)_7$

par R. LAFONT et CH. BOUHET
(Faculté des Sciences, Montpellier)

Des monocristaux de ces deux sulfates ont été étudiés par effet RAMAN à l'aide d'un montage transversal. Les cristaux, taillés en parallélépipèdes d'arêtes parallèles aux axes cristallographiques OX (n_g), OY (n_p), OZ (n_m), peuvent occuper six positions relatives par rapport aux directions des faisceaux incident Ox et diffusé Oy. Ce sont les six cas d'observation possibles (1) définis dans le tableau suivant :

Trièdre fixe	*xyz*	*xyz*	*xyz*	*xyz*	*xyz*	*xyz*
Trièdre cristallin	ZXY	ZYX	XZY	YZX	XYZ	YXZ
Cas	1	2	3	4	5	6

La vibration incidente, de longueur d'onde $\lambda = 4.358$ Å du mercure, est orientée soit verticalement (Oz), soit horizontalement (Oy) suivant des sections principales du cristal, et les deux composantes I suivant Oz, et *i* suivant Ox, du faisceau diffusé, sont séparées. Un cristal donne donc vingt-quatre spectres de diffusion. Chacun de ces spectres ne comporte que des raies d'un seul type. Les cristaux étudiés appartenant au groupe fini D_2, les types des raies et leur symétrie, suivant les notations de PLACZEK (2) sont :

$$A_1\ (s\ C_2^X,\ s\ C_2^Y,\ s\ C_2^Z)$$
$$B_1\ (a\ C_2^X.\ a\ C_2^Y,\ s\ C_2^Z)$$
$$B_2\ (s\ C_2^X,\ s\ C_2^Y,\ a\ C_2^Z)$$
$$B_3\ (a\ C_2^X,\ a\ C_2^Y,\ a\ C_1^Z)$$

La structure détaillée du sulfate de magnésium à 7 H_2O a été établie (3) par l'étude aux rayons X, mais non celle du sulfate de zinc. La commune appartenance de ces deux sulfates au groupe infini D_2^4; l'extrême ressemblance de leurs propriétés cristallographiques (même clivage 0 1 0, isomorphisme, syncristallisation); la quasi identité de leurs mailles renfermant quatre molécules chacune, conduisent à admettre pour ces deux cristaux une structure rigoureusement identique, vérifiée d'ailleurs par la similitude très grande de leurs spectres RAMAN de faible et moyenne fréquence (4). Dans ces cristaux, l'ion métallique est le centre d'un octaèdre régulier, dont chacun des six sommets est occupé par une molécule d'eau, la septième molécule n'étant pas liée à l'ion métallique ; des liaisons existent entre les atomes d'oxygène de ces sept molécules d'eau et les quatre atomes d'oxygène de l'ion SO_4.

Notre étude a porté sur les vibrations RAMAN de grande fréquence (bandes de l'eau) dues aux oscillations de valence ν_1 symétrique et ν_2 antisymétrique de la molécule d'eau. Ces oscillations apparaissent sous forme de raies à 3.654 et 3.750 cm^{-1} dans la vapeur d'eau ; sous forme de bandes larges à fréquence diminuée dans l'eau liquide vers 3.200 et 3.400 cm^{-1}, et sous forme de bande plus étroite à fréquence encore diminuée dans la glace, à 3.138 et 3.376 cm^{-1} (5).

RÉSULTATS

Nos spectres se présentent sous forme de bandes allant en gros de 3.000 à 3.500 cm^{-1}.

Pour le sulfate de magnésium, les types et les fréquences des bandes sont les suivants :

Maxima intenses	Type A_1	vers 3.200 cm^{-1}	($\pm$ 10 cm^{-1})
—	Type B_2	vers 3.200 cm^{-1}	($\pm$ 10 cm^{-1})
—	Type A_1	vers 3.270 cm^{-1}	($\pm$ 10 cm^{-1})
Maxima plus faibles	Type B_3	vers 3.250 cm^{-1}	($\pm$ 20 cm^{-1})
—	Type B_1	vers 3.350 cm^{-1}	($\pm$ 20 cm^{-1})
—	Type A_1	vers 3.400 cm^{-1}	($\pm$ 20 cm^{-1})

Comme dans le cas des basses et moyennes fréquences, les spectres donnés par le sulfate de zinc sont extrêmement voisins des précédents ; les maxima des bandes ont les mêmes positions relatives, avec un décalage de 20 cm^{-1} environ vers les basses fréquences (mesuré dans le cas le plus favorable).

Les tenseurs dérivés des polarisabilités relatifs aux maxima ci-dessus sont :

A_1 3.200 cm^{-1}			B_2 3.200 cm^{-1}			A_1 3.270 cm^{-1}		
F	*o*	*o*	*o*	*o*	*m*F	*o*	*o*	*o*
o	*f*	*o*	*o*	*o*	*o*	*o*	*o*	*o*
o	*o*	*o*	*m*F	*o*	*o*	*o*	*o*	F

B_3 3.250 cm^{-1}			B_1 3.350 cm^{-1}			A_1 3.400 cm^{-1}		
o	*o*	*o*	*o*	*ff*	*o*	*f*	*o*	*o*
o	*o*	*ff*	*ff*	*o*	*o*	*o*	*f*	*o*
o	*ff*	*o*	*o*	*o*	*o*	*o*	*o*	*f*

Ces tenseurs sont symétriques, mais donnent lieu aux remarques suivantes :

Les raies de type A_1 sont normales : conformément à la théorie, les intensités de ces raies peuvent varier dans de larges limites lorsqu'on passe de l'un à l'autre des couples de cas 1-3, 2-4, 5-6, mais l'intensité reste constante à l'intérieur de chacun de ces couples.

Au contraire, les raies des types B présentent des variations anormales d'intensité. La raie B_1 3.350 n'apparaît que dans les cas 1 et 2 ; la raie B_2 3.200 est nettement plus forte dans les cas 1 et 3 que dans les cas 2, 4, 5 et 6 ; la raie B_3 3.250 a une intensité nulle dans les cas 3 et 5.

L'interprétation de ces résultats est à l'étude, et sera publiée ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. P. Mathieu. — *Spectres de vibration et symétrie.* Paris, 1945, p. 396.

(2) Placzek. — *Handbuch der Radiologie,* 1934, **6,** p. 293 et Mathieu. — *Ibid.*, p. 323.

(3) Beevers et Schwartz. — *Z. Krist.*, 1935, **91** A, 157.

(4) Bouhet et Lafont. — *C. R.*, 1948, **226,** p. 1263 et 1950, **236,** p. 678.

(5) Chapelle. — *Thèse, Bull. Soc. Fr. Min.*, 1950, **73,** p. 538.

ESSAIS D'ORIENTATION DES MOLÉCULES D'EAU DANS LES CRISTAUX HYDRATES A L'AIDE DE L'EFFET RAMAN

par J. CHAPELLE et A. GALY

(Centre d'Etudes Cristallographiques
Faculté des Sciences de Nancy)

SOMMAIRE

La théorie classique de l'orientation des molécules d'eau dans les cristaux hydratés conduit à des résultats cohérents dans le cas de $BaCl_2$, 2 H_2O. Dans le cas de $AlCl_3$, 6 H_2O, le spectre observé ne possède pas d'interprétation simple.

Etude de $BaCl_2$, $2H_2O$ (1).

Ce cristal est monoclinique. Il appartient au groupe spatial C_{2h}^5 (P 2_1/C). Sa maille élémentaire contient, en positions générales, une famille d'ions Ba, deux familles d'ions Cl, deux familles de molécules d'eau que nous désignerons par la suite par I et II.

Ces deux familles I et II forment de l'eau de « constitution ».

Chaque fréquence interne relative à une molécule d'eau peut donner naissance, par couplage, à deux fréquences dénommées Ag et Bg dans la notation de Placzek.

Les résultats relatifs aux oscillations de valence des molécules d'eau sont les suivants :

Fréq. en cm^{-1}	M = 3.285	N = 3.345	P = 3.376	Q = 3.456
Tableaux d'intensité (*)	$\begin{vmatrix} m & O & f \\ O & O & O \\ f & O & m \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} F & O & F \\ O & O & O \\ F & O & F \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} f & O & O \\ O & m & O \\ O & O & m \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} O & O & O \\ O & m & O \\ O & O & m \end{vmatrix}$
Type	Ag + Bg	Ag + Bg	Ag + Bg	Ag + Bg

Les fréquences de déformation des molécules d'eau n'ont pas été observées. Cela provient de ce que les spectres obtenus ne sont pas excellents, en raison des faibles dimensions des cristaux étudiés : le chlorure de baryum cristallise en effet facilement, mais présente de nombreuses macles.

Les types de fréquences observés montrent l'absence de couplage. On doit donc penser que chaque famille fournit une raie symétrique et une raie antisymétrique de valence.

La seule hypothèse fournissant pour les molécules d'eau rapportées à leurs éléments de symétrie à l'état de vapeur un tableau d'intensité diagonal pour la raie symétrique est la suivante :

Famille I $\begin{cases} \text{M symétrique} \\ \text{N antisymétrique} \end{cases}$ Famille II $\begin{cases} \text{P symétrique} \\ \text{Q antisymétrique} \end{cases}$

Il résulte des tableaux d'intensité des raies antisymétriques (2) que si on appelle O*u* la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{HOH}$, O*v* sa bissectrice extérieure, OW la normale au plan HOH, les cosinus directeurs de ces trois directions par rapport à OXYZ sont les suivants :

Famille II O	X	Y	Z
u	O	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
v	O	$1/\sqrt{2}$	$+1/\sqrt{2}$
w	1	O	O

Famille I O	X	Y	Z
U	α_u	O	γ_u
V	α_v	O	γ_v'
W	O	1	O

Les deux dispositions ainsi obtenues sont bien réalisables dans la maille cristalline.

A l'aide de ces données, il est possible d'avoir la forme des tenseurs dérivés des polarisabilités des raies total-symétriques, rapportées aux axes O*u*, *v*, *w*. Pour les deux familles, on trouve un tenseur du type :

$$\begin{vmatrix} A & O & O \\ O & B & O \\ O & O & C \end{vmatrix}$$

avec $|A|$ du même ordre de grandeur que $|B|$, et $|C|$ très inférieur à $|A|$ et $|B|$.

Ces résultats peuvent s'interpréter lorsqu'on attribue (2) à chaque groupement OH un tenseur dérivé des polarisabilités. Nous admettrons, comme l'un de nous l'avait déjà fait pour interpréter le spectre fourni par les groupements OH de $PO_4H_2(NH_4)$, que ce tenseur dérivé correspond à un ellipsoïde de révolution autour de l'axe de liaison, le terme *a* relatif à la direction de la liaison étant beaucoup plus grand que les termes *b* relatifs à des axes perpendiculaires à cette liaison soit :

$$\begin{vmatrix} a & O & O \\ O & b & O \\ O & O & b \end{vmatrix}$$

Lorsqu'on pose $\widehat{HOH} = 2\,\alpha$ et qu'on couple les deux tenseurs relatifs aux deux liaisons OH, on

(*) Rapportées aux axes OX, Y, Z de l'ellipsoïde des indices, OY étant l'axe binaire.

trouve, par rapport aux axes Ou, v, w, pour l'oscillation symétrique :

$$[S] = 2\begin{vmatrix} a\cos^2\alpha + b\sin^2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & a\sin^2\alpha + b\cos^2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

pour l'oscillation antisymétrique :

$$[A] = (a - b)\sin 2\alpha \begin{vmatrix} 0 & l & 0 \\ l & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Pour avoir l'ordre de grandeur de a et b, nous utiliserons les excellents résultats obtenus par Lucienne Couture-Mathieu et J. P. Mathieu dans l'étude de ClO_4Li, 3 H_2O ([3]). Leurs relations 3 et 4 fournissent :

$$\left| \varepsilon_{uu} + \varepsilon_{vv} \right| = 2 \left| a + b \right| = 1{,}052b = 0{,}19$$

Si nous admettons que a et b sont de même signe, nous obtenons : $a = 0{,}43$, $b = 0{,}1$. D'où les deux tenseurs :

$$[S] = \begin{vmatrix} 0{,}30 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}70 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}19 \end{vmatrix} \quad \text{et } [A] = \begin{vmatrix} 0 & 0{,}31 & 0 \\ 0{,}31 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

pour $2\alpha = 120°$.

Ils sont en bon accord avec les deux tenseurs expérimentaux :

$$\begin{vmatrix} 0{,}26 & 0 & 0 \\ 0 & 0{,}78 & 0 \\ 0 & 0 & 0{,}19 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{vmatrix} 0 & 0{,}22 & 0 \\ 0{,}22 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

obtenus pour ClO_4Li, 3 H_2O.

Lorsqu'on applique ces considérations à $BaCl_2$, 2 H_2O, on obtient les tableaux d'intensité suivants :

$$\text{Famille I} \quad M\ 9 \begin{vmatrix} (\alpha_u^2 + 2{,}3\,\alpha_v^2)^2 & 0 & (\alpha_u\gamma_u + 2{,}3\,\alpha_v\gamma_v)^2 \\ 0 & 0{,}4 & 0 \\ (\alpha_u\gamma_u + 2{,}3\,\alpha_v\gamma_v)^2 & 0 & (\gamma_u^2 + 2{,}3\,\gamma_v^2)^2 \end{vmatrix}$$

$$N\ 10 \begin{vmatrix} 4\,\alpha_u^2\,\alpha_v^2 & 0 & (\alpha_u\gamma_v + \alpha_v\gamma_u)^2 \\ 0 & 0 & 0 \\ (\alpha_u\gamma_v + \alpha_v\gamma_u)^2 & 0 & 4\,\gamma_u^2\,\gamma_v^2 \end{vmatrix}$$

$$\text{Famille II} \quad P \begin{vmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 25 & 4 \\ 0 & 4 & 25 \end{vmatrix} \qquad Q \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 10 & 0 \\ 0 & 0 & 10 \end{vmatrix}$$

On obtient des intensités antisymétriques un peu trop faibles, mais l'ordre de grandeur des intensités est conservé.

Etude de $AlCl_3$, $6H_2O$ ([4]).

Le chlorure d'aluminium hydraté appartient au groupe infini D_{3d}^6 ($R\bar{3}2/C$). Chaque atome d'aluminium est entouré par six molécules d'eau de coordination ([5]).

L'orientation de ces molécules d'eau semble pouvoir se déduire sans difficulté de la structure de ce cristal : il est vraisemblable que les liaisons OH sont dirigées vers les atomes de chlore les plus voisins, situés à 3 Å de l'atome d'oxygène.

Toutes les molécules d'eau d'une maille élémentaire se déduisent alors, par symétrie, d'une molécule dont les axes Ou, v, w, possèdent, par rapport aux axes OX, OY (axe binaire), OZ (axe ternaire) de l'ellipsoïde des indices le tableau suivant de cosinus directeurs :

O	X	Y	Z
u	0,49	— 0,76	0,43
v	— 0,86	— 0,31	0,40
w	0,17	0,57	0,80

Si on admet l'individualité des molécules d'eau, chaque fréquence interne d'une molécule isolée donne naissance par couplage à deux fréquences voisines de types Ag et Eg dans la notation de Placzek.

Le spectre de ce cristal a été étudié en lumière incidente polarisée. Les résultats relatifs aux oscillations internes des molécules d'eau sont les suivants :

Direction d'éclairement	Direction du vecteur lum. incident	Direction d'observation	Direction du vecteur lumineux diffusé	Fréquences en cm^{-1}: 1633 fine	1642 fine	3038 large	3071 large	3127 fine	3290 large
OY	OZ	OX	OY	1	—	13	—	—	—
OY			OZ	—	—	10	—	—	1
OY	OX	OX	OY	—	3	—	11	—	0,5
OY			OZ	1	—	13	—	—	—
OZ	OX	OY	OZ	m	—	F	—	—	—
OZ			OX	?	—	F	—	f	m
OZ	OX	OY	OZ	m	—	F	—	—	—
OZ			OX	—	m	—	F	—	m
OX	OY	OZ	OX	3	—	11	—	—	0,5
OX			OY	3	—	10	—	f	1
OX	OZ	OZ	OX	1	—	13	—	—	—
OX			OY	1	—	13	—	—	—

Les vibrations de déformation ont été excitées par la raie 4.358 A du Hg ; celles de valence par 4.047 A. Leurs intensités ne sont donc pas comparables.

Le repérage de la raie 3.290 cm^{-1} est difficile, car cette raie est voisine de la raie 3.038 cm^{-1} excitée par la raie 4.078 A. du Hg.

En dehors de ces raies, on observe une large bande, s'étendant entre 3.000 et 3.500 cm^{-1}, correspondant au tableau d'intensité suivant :

$$\begin{vmatrix} X & X & O \\ X & X & O \\ O & O & O \end{vmatrix}$$

Enfin, il convient de noter que le cristal est légèrement fluorescent.

La première remarque qui s'impose est que, si on adopte le tableau précédent, il existe des anomalies de polarisation (relatives aux termes encadrés).

Nous admettrons donc que le nombre élevé de fréquences observées ne provient pas d'un phénomène de couplage, mais qu'il est lié au mécanisme même de la diffusion.

On aurait alors une raie vers 1.630 cm^{-1} correspondant à l'oscillation de déformation ; deux raies vers 3.000 et 3.500 cm^{-1} correspondant aux oscillations de valence, la raie fine 3.127 cm^{-1} échappant à toute classification.

Lorsqu'on forme le tableau d'intensité correspondant à la fréquence antisymétrique, on obtient, en admettant l'orientation indiquée au début :

$$\begin{vmatrix} 110 & 100 & 30 \\ 100 & 110 & 30 \\ 30 & 30 & 36 \end{vmatrix}$$

le tableau expérimental est :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

On constate facilement qu'il ne correspond à aucune orientation possible, des molécules d'eau.

Les considérations simples faites sur le spectre des molécules d'eau dans les cristaux hydratés sont ici complètement en défaut.

BIBLIOGRAPHIE

(1) André Galy. — *Spectre Raman de $BaCl_2$, 2 H_2O ; C. R.*, 1952, **235**, p. 1504.
(2) Jean Chapelle. — *Bulletin de la Société de Minéralogie*, 1950, **73**.
(3) Lucienne Couture-Mathieu et J. P. Mathieu. — *Acta Crystallographica*, 1952, **5**, p. 571.
(4) André Galy. — *Spectre Raman de $AlCl_3$, 6 H_2O ; C. R.*, 1953, **236**, p. 284.
(5) Andrew et Carpenter. — *Z. Krist.*, 1934, **87**, p. 446.

DISCUSSION

Mme L. Couture-Mathieu. — L'anomalie signalée par M. Chapelle se manifeste par des valeurs différentes d'un même coefficient du tenseur correspondant à une raie. Mais, comme l'a fait remarquer M. Chapelle, quand le coefficient attendu disparaît, il apparaît une raie de fréquence voisine (1.633 et 1.642, 3.038 et 3.071 cm^{-1}). Il serait intéressant de savoir s'il s'agit seulement d'anomalies dans le tenseur de polarisabilité dérivé ou s'il existe aussi dans ce cristal des variations continues des fréquences de vibration actives en effet Raman. Si tel était le cas, ce serait le premier exemple de cristal non piézoélectrique présentant ce phénomène, ce qui demanderait une extension de la théorie actuellement admise.

M. Mathieu. — L'identité des signes des coefficients *a* et *b* du tenseur de polarisabilité dérivé de chaque liaison OH paraît en désaccord avec ce que la théorie de Silberstein laisse prévoir lorsque l'on approche l'un de l'autre à la distance r deux atomes de polarisabilité α : on sait que $\frac{\partial \alpha}{\partial r} > 0$ suivant la droite de liaison et $\frac{\partial \alpha}{\partial r} < 0$ suivant une direction perpendiculaire.

INTERPRÉTATION DU SPECTRE RAMAN DU AUX MOLÉCULES D'EAU DU SEL DE SEIGNETTE ($C_4H_4O_6NaK, 4H_2O$)

par Jean CHAPELLE, Georges CHAMPIER et Claude DELAIN

(Centre d'Études Cristallographiques
Faculté des Sciences de Nancy)

SOMMAIRE

Les résultats expérimentaux permettent une orientation partielle des molécules d'eau. Ils montrent que le point de Curie supérieur (+ 28° C) est dû à des rotations ou librations de la famille marquée (9) dans la notation de Beevers et Hughes.

Le sel de Seignette possède deux points de transition (— 18° C et + 26° C) entre lesquels il est ferroélectrique. C'est la raison pour laquelle (1) l'étude du spectre Raman de ce cristal a été faite en fonction de la température.

Le spectre des grandes fréquences est assez complexe. A température ordinaire, son allure est indiquée figure 1.

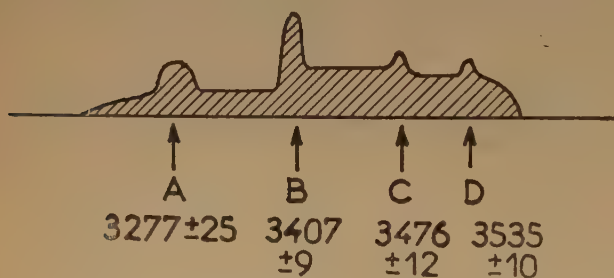


Fig. 1. — Spectre Raman du Sel de Seignette à température ordinaire.

Les tableaux d'intensité des bandes étroites, rapportés aux axes OXYZ de l'ellipsoïde des indices du cristal, sont :

A	0	0	0	B	0,4	0,41	0	C	0,6	0	0	D	0,5	0	0
	0	1	0		0,41	1,84	0		0	0	0		0	0	0
	0	0	0		0	0	0		0	0	0		0	0	0

Ceux des bandes larges sont :

3.200-3.600 cm^{-1}	F	*f*	*f*	3.400-3.540 cm^{-1}	F	O	O
	f	F	*f*		O	O	O
	f	*f*	F		O	O	O

Ce spectre subit des variations considérables d'intensité en fonction de la température. A basse température A, B, C, D, sont intenses et les deux bandes larges sont presque inexistantes.

Lorsque la température s'élève, les intensités de A et B restent à peu près constantes ; celles de C et D diminuent graduellement, alors que les bandes larges 3.200-3.600 et surtout 3.400-3.510 cm^{-1} augmentent progressivement d'intensité. A partir de 33° C, la fréquence 3.535 cm^{-1} n'est même plus observable.

La maille orthorhombique de sel de Seignette (2) contient quatre molécules par maille, soit deux familles d'ions OH relatifs aux ions tartrates et quatre familles de molécules d'eau, toutes en position générale.

Le faible nombre des fréquences observées montre l'absence de tout couplage.

Le premier problème qui se pose est de séparer ce qui est dû aux groupements OH de l'ion tartrate et aux molécules d'eau. L'examen des deux groupements OH de l'ion tartrate montre que, dans un cas, si on suppose l'atome d'hydrogène dans le prolongement de la liaison C-O, les cosinus directeurs de cette liaison sont (0,34, 0,83, — 0,44). Dans l'autre cas, les liaisons hydrogène aboutissant à l'atome d'oxygène du groupement OH imposent à cette liaison d'être sensiblement parallèle à OY.

Si on attribue à ces liaisons un ellipsoïde dérivé des polarisabilités du type indiqué dans l'étude d'autres cristaux hydratés, on doit s'attendre à trouver des tableaux d'intensité dont le terme principal est E_{yy}. Nous verrons ultérieurement qu'aucune molécule d'eau ne peut posséder un tableau d'intensité semblable.

On est ainsi conduit à attribuer les deux fréquences A = 3.277 cm^{-1} et B = 3.407 cm^{-1} aux groupements OH de l'ion tartrate. L'étude de l'intensité de ces deux raies en fonction de la température conduit d'ailleurs à leur attribuer des origines analogues.

Afin d'élucider le reste du spectre, nous indiquons ci-dessous les tableaux d'intensité relatifs aux diffé-

rentes molécules d'eau, en adoptant les positions proposées par Beevers et Hugues. Pour obtenir ces tableaux, nous avons admis que les tenseurs dérivés de l'eau par rapport à ses éléments de symétrie à l'état de vapeur sont :

Pour la fréquence de valence symétrique $\begin{vmatrix} 0,30 & 0 & 0 \\ 0 & 0,70 & 0 \\ 0 & 0 & 0,19 \end{vmatrix}$

Pour la fréquence de valence antisymétrique $\begin{vmatrix} 0 & 0,31 & 0 \\ 0,31 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

	Angle $\widehat{HOH}$	Entourage	Oscil. sym. de valence	Oscil. antis. de valence
Famille 1 10	107°	Na^+ à 2,31 A. liaisons H de 2,86 et 2,56 A.	14 0 2 0 7 2 2 2 25	6 0 2 0 0,8 2 2 2 3
Famille 9	90°	K^+ à 3,01 A. liaisons H à 3,07 et 2,83 A.	49 0 0 0 9 0 0 0 4	0 9 0 9 0 0 0 0 0
Famille 8	70°	Na^+ à 2,34 A K^+ à 3,01 A liaisons H de 2,67 et 3,14 A.	5 0 2 0 9 0 2 0 44	0 1 0 1 0 9 0 9 0
Famille 7	105°	Na^+ à 2,39 A. K^+ à 2,75 A. liaisons H de 2,73 et 2,96 A.	18 0 4 0 11 0 4 0 16	0,5 3 1 3 4 2 1 2 2

Les angles $\widehat{HOH}$ obtenus montrent que certaines orientations sont incertaines, en particulier celle de la molécule d'eau (8). Les nombreuses liaisons hydrogène qui se manifestent montrent, d'autre part, que la plupart des molécules d'eau doivent donner des bandes larges, et non des raies.

On voit que les deux fréquences C et D pourraient être attribuées à la fréquence symétrique de valence (9). Cette molécule d'eau étant de beaucoup la moins liée, et se trouvant dans un véritable « trou » de la maille cristalline, on est conduit à lui attribuer la fréquence D = 3.535 cm^{-1}.

Il est intéressant de noter que l'intensité de cette raie diminue graduellement, pour devenir pratiquement nulle au-dessus du point de Curie supérieur.

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de Beevers et Hughes suivant laquelle il apparaîtrait dans le cristal des chaînes portant un moment permanent et dont les molécules d'eau (9) constituent un des maillons.

Au-dessus du point de Curie supérieur, la mobilité des molécules d'eau (9) (qui, du point de vue spectroscopique, se manifesterait par la large bande 3.400-3.600 cm^{-1}) provoquerait la rupture des chaînes et la cessation de l'état ferro-électrique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Chapelle. — *Bulletin de la Société de Minéralogie*, 1950, **73**.

(2) Beevers et Hughes. — *Proc. Roy. Soc.*, 1941, A **177**, p. 252.

LE SPECTRE RAMAN DE H_2O DANS Li_2SO_4, H_2O

par C. VASSAS-DUBUISSON
(E. N. S., Paris)

Introduction.

La structure du sulfate de lithium monohydraté a été déterminée à l'aide des rayons X par Ziegler [1] qui, après avoir trouvé la position de tous les atomes de la maille autres que les hydrogènes a émis une hypothèse vraisemblable sur la position de ces derniers.

Nous avons cherché, en combinant les résultats donnés par la résonance magnétique nucléaire [2, 3] et par l'effet Raman à discuter l'hypothèse de Ziegler et à déterminer l'orientation des molécules d'eau dans le cristal.

Données cristallographiques sur Li_2SO_4 H_2O.

Le sulfate de lithium cristallise à partir de ses solutions avec une molécule d'eau dans le système monoclinique, classe sphénoïdale C_2^2 ou $P2_1$, c'est-à-dire qu'il a pour tout élément de symétrie un axe

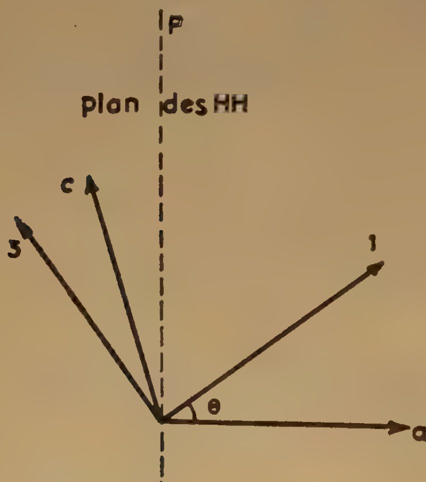


Fig. 1. — Différents axes dans le plan 010 perpendiculaire à l'axe binaire.

binaire hélicoïdal. Il y a deux molécules par maille donc en particulier deux molécules d'eau. Les arêtes de la maille sont *a*, *b* (axe binaire), *c*, l'angle $\beta = 107°$.

Nous avons taillé le cristal suivant un parallélépipède ayant ses arêtes parallèles aux axes de l'ellipsoïde des indices. La première bissectrice est dans le plan *ac* et fait avec *a* un angle $\theta = 36°35$. Nous avons choisi cet axe pour axe 1, l'axe 2 est confondu avec *b*, l'axe 3 forme avec 1 et 2 un trièdre trirectangle direct.

Étude expérimentale de l'effet Raman.

Nous avons étudié [5] le spectre de diffusion d'un monocristal de Li_2SO_4 H_2O en lumière incidente polarisée et sous un nombre d'orientations suffisant pour obtenir les tableaux d'intensité de la plupart des raies de diffusion.

L'étude des bandes de l'eau a été faite entièrement sur des enregistrements au microphotomètre Chalonge. L'étalonnage de chaque plaque permet la transformation des microphotogrammes en courbes d'intensité qui sont ensuite décomposées en bandes. Les fréquences des maxima des bandes ont été déterminées sur ces courbes grâce à l'enregistrement simultané d'un spectre d'arc au fer. L'intensité des bandes a été obtenue en évaluant leur aire.

Résultats.

Nous avons vérifié que les tableaux d'intensité des bandes étaient symétriques aux erreurs d'expérience près. Ils se réduisent donc à six termes dont nous donnons ci-dessous les courbes d'intensité.

Fréquences. — Nous trouvons six bandes de fréquences :

1.610 3.210 3.320 3.450 3.535 3.620 cm^{-1}

Par des mesures très soignées, nous avons pu montrer que la bande à 3.450 cm^{-1} est double. Elle se décompose en une bande de type A très intense, de fréquence 3.442 et d'une bande de type B moins intense, de fréquence 3.459 cm^{-1}. Ces fréquences de même que 1.610 sont exactes à 2 cm^{-1} près. Pour toutes les autres bandes, la précision est beaucoup moins bonne (5 à 10 cm^{-1}) et nous n'avons pas observé de dédoublement.

Intensités. — Les tableaux d'intensité des différentes bandes sont :

15	0	1
0	100	0
1	0	73

3442

0	1	0
1	0	22
0	22	0

3459

10	8	0
8	21	0
0	0	22

3535

12	2	0
2	16	5
0	5	26

3620

2	2	3
2	10	22
3	22	0

1610

1	0	0
0	5	1
0	1	2

3210

3	0	0
0	11	2
0	2	9

3320

Nous avons donné arbitrairement la valeur 100 au terme le plus intense de la raie la plus intense. Les intensités de toutes les bandes larges provenant

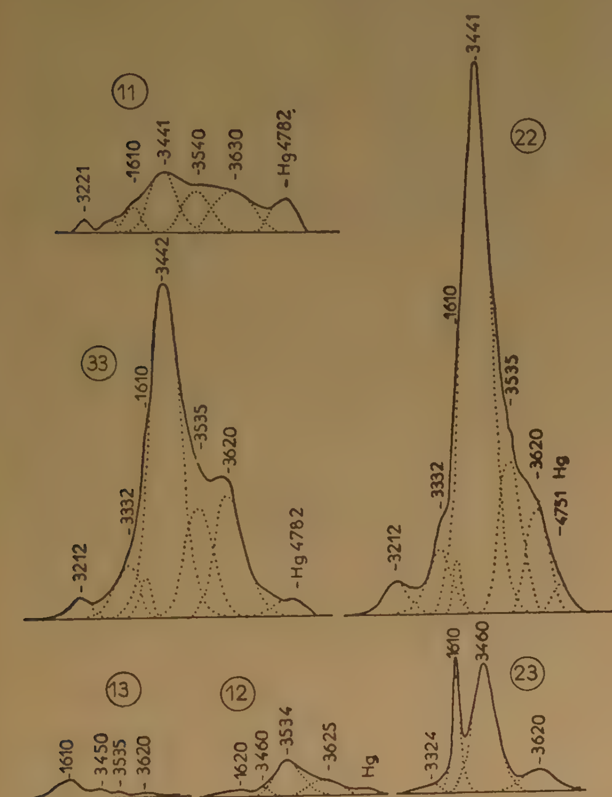


Fig. 2. — Courbes d'intensité des bandes de l'eau correspondant aux six termes du tableau avec leur décomposition et les fréquences (en cm^{-1}).

de la même excitation (Hg 4.047 Å) ont été exprimées avec la même unité. Comme la raie 1.610 provient de l'excitation par Hg 4.358 Å, nous avons établi son tableau en prenant une unité arbitraire différente.

Précision. — Il est important de signaler l'incertitude qui résulte de méthodes employées sur les intensités. Outre les causes d'erreurs inhérentes à la photométrie photographique et qui sont connues, il faut considérer :

— la grande convergence du faisceau incident qui peut introduire des erreurs atteignant 20 % (σ) ;

— le fait que la photométrie photographique n'a de sens que si les bandes étudiées se détachent sur un fond pratiquement transparent, ce qui n'est pas le cas pour les clichés que nous avons obtenus, car la faiblesse générale des raies nous a obligé à faire des poses de huit jours et le fond continu est intense ;

— le fond continu sur lequel se détachent les bandes et qui est très difficile à distinguer de celles-ci. Les bandes définies semblent superposées à une bande large s'étendant de 3.200 à 3.650 cm^{-1}. Après avoir essayé de laisser de côté cette bande large et faible, nous l'avons fait entrer dans le spectre. C'est elle qui nous a donné dans la décomposition, la majeure partie des bandes 3.210, 3.320 et 3.600 cm^{-1}.

La plus grande cause d'erreur reste la décomposition arbitraire des bandes. Nous avons pu, dans certains spectres, opérer cette décomposition de trois ou quatre façons différentes, toutes *a priori* aussi valables les unes que les autres et donnant pour les termes diagonaux des tableaux d'intensités des bandes moyennes ou faibles des résultats radicalement différents (variation de 5 à 22).

Pour ce qui est des termes non diagonaux, l'intensité peut varier de 15 et même 50 % suivant la détermination du fond et la façon dont la décomposition est opérée. Cette erreur se transporte sur les termes intenses du tableau, car c'est par l'intermédiaire des termes non diagonaux que l'on ramène à une même unité les termes diagonaux.

Il est à peu près impossible d'affirmer que l'intensité d'une bande est nulle. Pour les plaques utilisées par nous (Superfulgur Guilleminot et Kodak 103 aO), les fluctuations de densité sont de l'ordre de 3 à 5 % de l'intensité des bandes les plus fortes. On ne peut donc savoir si l'intensité d'une bande est nulle ou si elle ne vaut pas par exemple 4. Dans ce cas, lorsqu'on passe aux amplitudes qui sont les racines carrées des intensités, une amplitude 2 n'est pas négligeable devant l'amplitude d'une bande d'intensité moyenne qui est 4 ou 5. La comparaison de plusieurs clichés donne cependant une indication un peu plus certaine.

Attribution des bandes.

La bande 3.442-3.459 est intense et double, nous l'avons attribuée à la vibration symétrique d'allongement de O-H ν_1.

La raie 1.610 correspond à la vibration de déformation ν_2 et nous avons supposé que la bande 3.210 qui est faible et relativement étroite était attribuable à l'harmonique 2 ν_2.

3.620 est large, c'est en partie la bande 3.450 excitée par Hg 4.078 Å, mais en soustrayant du tableau d'intensité expérimental de 3.620 celui de 3.450 multiplié par un facteur convenable (1/6) il reste encore des termes relativement intenses.

Il est tentant de considérer 3.310 comme en partie 3.535 et 3.620 comme des fréquences de combinaison de la vibration symétrique ν_1 avec une des vibrations du réseau :

$$3.300 \simeq \nu_1 - 145, 3.535 \simeq \nu_1 + 95, 3.620 \simeq \nu_1 + 176.$$

Au cours de certaines décompositions, nous avons vu aussi apparaître 3.270 (ν_1 — 175), 3.660 (ν_1 + 220), il faut noter que 3.220 = ν_1 — 220.

Il semble cependant très net que 3.535 et 3.620 d'après leur apparition dans les termes (12) et (33) ont une existence indépendante de ν_1 et que l'une d'entre elles représente la vibration antisymétrique de O-H dans H_2O, à cause des écarts de fréquence, ce serait plutôt 3.535.

Formes des bandes.

Le choix de la forme n'est pas absolument arbitraire. Lorsqu'une bande est intense dans le spectre, sa partie centrale bien définie paraît symétrique. Nous avons trouvé que la forme qui convenait le mieux était une courbe de Gauss, à un coefficient près pour les ordonnées :

$$I = a\, e^{-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{b^2}} \qquad b \sim 12 \text{ si } \lambda \text{ est en Å}$$

Il faut noter que si toutes les courbes étaient exactement représentables par une courbe de ce type où le coefficient b garde la même valeur, les intensités relatives des bandes seraient égales à l'intensité du maximum.

Discussion des résultats donnés par la résonance protonique.

Soutif et ses collaborateurs [3] ont opéré sur un échantillon cylindrique ayant pour axe b. Ils ont trouvé que le plan contenant les HH d'une même molécule d'eau et parallèle à b fait un angle de 54° avec la première bissectrice. Pour savoir dans quel sens se présentait l'axe binaire au cours de ces expériences, nous avons fait ensuite une mesure de l'effet piézoélectrique suivant cette direction. L'axe binaire était dirigé vers le bas ; le plan P fait donc un angle de 16° ± 10° avec le plan 100. Pake [2] situe ce plan au voisinage du plan 100 sans préciser davantage.

Prenons le plan P pour plan de figure. Pake en faisant tourner le cristal autour d'un axe sensiblement normal, a trouvé que les lignes HH faisaient avec l'axe b un angle de ± 45°. Ces deux valeurs proviennent de ce que les deux molécules d'eau sont symétriques par rapport à l'axe binaire. Soutif en faisant tourner le cristal autour de l'axe binaire lui-même, n'a évidemment trouvé qu'une valeur, 46°. Il n'en reste pas moins que le sens de cet angle n'est pas défini et qu'il faudra choisir entre ± 45°, soit entre les orientations 1 ou 2. Lorsque la ligne HH d'une molécule d'eau tourne autour de l'oxygène fixe en restant parallèle à la direction trouvée, elle engendre une portion de cylindre de révolution, dont l'axe est une des droites 1 et 2 du plan P et dont le rayon de base est r = OH cos $\alpha \sim$ 0,57 Å.

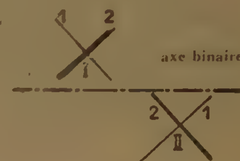


Fig. 3.
Les deux orientations possibles des molécules d'eau.

Voici tout ce que donne de certain la résonance protonique. Il s'agit maintenant de choisir entre les deux inclinaisons possibles 1 et 2, et ensuite de déterminer quelle génératrice du cylindre correspond à la position réelle de HH.

Du minimum non nul de la courbe des seconds moments, Soutif et ses collaborateurs [4] déduisent la position exacte de la molécule d'eau par des conditions imposées à la ligne HH' qui relie les hydrogènes les plus proches des deux molécules de la maille. Ce sont :

1) la longueur HH' $\sim$ 2 Å ;

2) HH' fait avec b un angle de 45° ;

3) HH' fait en projection sur le plan 101 un angle de 55° avec HH.

D'une part, cette dernière condition est incompatible avec les résultats donnés plus haut, HH' ne pouvant pas faire en projection un angle supérieur à 30° avec HH. D'autre part, dans le dessin coté donnant l'orientation précise de la molécule d'eau, les auteurs ne sont parvenus à concilier les trois conditions précédentes qu'au prix d'une déformation de la molécule d'eau qui semble ici inacceptable (OH = 0,75 et 1,57 Å au lieu de 0,98 Å).

Nous ne tiendrons donc pas compte de ces derniers résultats si ce n'est peut-être que HH' $\sim$ 2 Å.

Déformation de la molécule d'eau.

D'après l'étude aux rayons X, les molécules d'eau se trouvent dans un espace large, les atomes les plus proches de l'oxygène étant (Li mis à part) à 3 Å.

De plus, l'examen des fréquences 3.450, 3.535 et 1.610 relativement peu modifiées par rapport à la vapeur permet de supposer que la molécule d'eau est presque libre dans le cristal.

Cosinus directeurs de la molécule d'eau par rapport aux axes 1 2 3.

Nous donnerons le résultat du calcul pour la molécule d'eau II et pour l'orientation générale 1. L'oxygène de cette molécule fait partie d'un tétraèdre dont le centre est un des atomes de lithium. La liaison Li-O est à peu près parallèle à $\vec{a}$ et de même sens. Nous désignerons de la façon habituelle par *ou, ov, ow*, les axes liés à la molécule d'eau, *ou* et *ov* étant respectivement les bissectrices intérieure et extérieure de l'angle HOH. Nous définirons la position de la molécule d'eau par l'angle φ que fait *ou* avec la demi droite passant par O et parallèle à $\vec{a}$ (c'est-à-dire le prolongement de la liaison LiO).

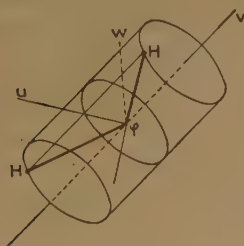


Fig. 4.

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 = & 0{,}803 \cos\varphi - 0{,}420 \sin\varphi \\ \alpha_2 = & 0{,}707 \sin\varphi \\ \alpha_3 = & -\ 0{,}595 \cos\varphi - 0{,}568 \sin\varphi \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} \beta_1 = 0{,}420 \\ \beta_2 = 0{,}707 \\ \beta_2 = 0{,}568 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} \gamma_1 = & 0{,}803 \sin\varphi + 0{,}420 \cos\varphi \\ \gamma_2 = & -\ 0{,}707 \cos\varphi \\ \gamma_3 = & -\ 0{,}595 \sin\varphi + 0{,}568 \cos\varphi \end{vmatrix}$$

Quand on passe de l'inclinaison 1 à 2, le tableau des cosinus directeurs devient :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 & -\beta_1 & \gamma_1 \\ -\alpha_2 & \beta_2 & -\gamma_2 \\ \alpha_3 & -\beta_3 & \gamma_3 \end{vmatrix}$$

Tenseur théorique de la vibration antisymétrique d'allongement.

Si nous admettons que le tenseur dérivé des polarisabilités pour cette vibration a, par rapport aux axes liés à la molécule, la forme :

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

nous obtiendrons le tenseur correspondant rapporté aux axes 1, 2, 3 du cristal taillé en appliquant la formule de changement d'axes de coordonnées, on obtient $t_{ij} = \alpha_i \beta_j + \beta_i \alpha_j$.

La deuxième molécule d'eau est symétrique par rapport à l'axe binaire. Le couplage entre les deux molécules est certainement faible puisqu'il n'y a pas de dédoublement apparent de la bande antisymétrique. Nous n'en tiendrons pas compte et nous considérerons que le tenseur des intensités diffusées est à un coefficient près celui d'une molécule unique.

On voit facilement que le passage de l'orientation 1 à l'orientation 2 change simplement le signe des termes t_{ij} pairs. Comme l'expérience n'atteint que le carré des amplitudes, l'étude de la diffusion Raman sera incapable de faire une discrimination entre les deux orientations. Limitons-nous donc à l'orientation 1 pour laquelle les expressions des termes du tenseur dérivé des polarisabilités sont à un facteur près :

$$\begin{vmatrix} t_{11} = & 0{,}675 \cos\varphi - 0{,}353 \sin\varphi \\ t_{22} = & \sin\varphi \\ t_{33} = & -\ 0{,}675 \cos\varphi - 0{,}645 \sin\varphi \\ t_{13} = & 0{,}207 \cos\varphi - 0{,}477 \sin\varphi \\ t_{12} = & 0{,}568 \cos\varphi \\ t_{23} = & -\ 0{,}421 \cos\varphi \end{vmatrix}$$

Comparaison avec l'expérience.

Admettons d'abord que la bande à 3.535 cm⁻¹ provient de cette vibration. Nous donnons dans le tableau I les valeurs de t_{ij}^2, de t_{ij} au signe près et les erreurs possibles.

	t_{ij}^2	Δt_{ij}^2	t_{ij}	Δt_{ij}	t_{ij}/k	$\Delta(t_{ij}/k)$
t_{11} ..	10	+ 4 — 7	3,2	(+ 0,5)(— 1,5)	0,47	+ 0,2 — 0,35
t_{22} ..	21	+ 4 — 15	4,6	(+ 0,4)(— 2,0)	0,70	+ 0,25 — 0,50
t_{23} ..	22	+ 4 — 15	4,7	(+ 0,4)(— 2,0)	0,70	+ 0,23 — 0,52
t_{13} ..	0	2	0	1,5	0	0,25
t_{12} ..	8	2	2,8	0,4	0,41	0,16
t_{22} ..	0	2	0	1,5	0	0,25

Nous voyons immédiatement que les résultats expérimentaux relatifs à t_{23}, t_{13}, t_{13} ne s'accordent pas avec le tenseur théorique. Nous allons essayer de

discuter ce désaccord en tenant compte des erreurs expérimentales. Les deux termes intenses t_{12} et t_{22} nous donnent $\varphi = 43^{o} \pm 8^{o}$; nous en déduisons le facteur de proportionnalité qui affecte les valeurs expérimentales, nous prendrons $k = 6{,}8$ à 25 % près.

Construisons les courbes qui donnent la variation des termes théoriques en fonction de φ et portons sur chacune des sinusoïdes la valeur expérimentale

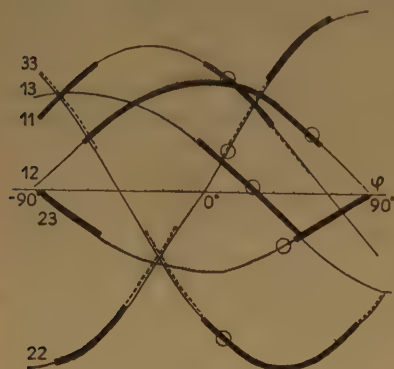


Fig. 5. — Recherche de φ à l'aide de la bande antisymétrique.

avec sa marge (trait épais). Une décomposition différente reviendrait à diminuer en même temps la valeur de tous les termes diagonaux, l'erreur correspondante sur ces termes affectée du signe — dans le tableau est désignée sur la figure par le trait épais discontinu. On voit que malgré la marge énorme des erreurs, il n'y a pas de valeurs de φ commune aux domaines possibles.

Nous avons ensuite considéré que 3.535 pouvait être la superposition de la bande antisymétrique et d'une bande de combinaison. Si on admet que 3.320 est la bande symétrique, on soustrait le tableau d'intensité de cette dernière de celui de 3.535 et on recommence sur le tableau obtenu le calcul fait plus haut. Les résultats ne sont pas meilleurs, les termes 23, 33 étant toujours inconciliables avec les autres.

Nous pouvons maintenant supposer que c'est la bande à 3.620 qui correspond à la vibration antisymétrique. Comme elle est faite en partie de la bande 3.450 excitée par Hg 4.078 Å, nous devons soustraire de son tableau celui de 3.450 multiplié par un facteur convenable (1/7) ; nous obtenons les tableaux d'intensité et d'amplitude suivants :

$$\begin{vmatrix} 10 & 2 & 0 \\ 2 & 1 & 2 \\ 0 & 2 & 15 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 3{,}2 & 1{,}5 & 0 \\ 1{,}5 & 1 & 1{,}5 \\ 0 & 1{,}5 & 4 \end{vmatrix}$$

Un calcul analogue au précédent donne les zones marquées d'un cercle sur les courbes. On voit que si quatre des points semblent s'accorder autour de $+15^{o}$, les deux autres sont nettement en dehors.

Bande de vibration symétrique d'allongement de O-H:

Si nous admettons que le tenseur dérivé des polarisabilités rapporté aux axes liés à la molécule est dans le cristal :

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}$$

le changement d'axes de coordonnées donne pour les termes du tenseur rapporté à 1, 2, 3 :

$$s_{ij} = \alpha_i \alpha_j a + \beta_i \beta_j b + \gamma_i \gamma_j c.$$

On voit facilement que le passage de l'orientation 1 à l'orientation 2 ne fait que changer le signe des termes s_{ij} impairs et qu'ici encore, l'étude de la diffusion ne permettra pas de choisir entre les deux orientations.

Nous ne tiendrons pas compte du couplage entre les deux molécules d'eau de la maille, il est faible et n'a aucune importance pour ce calcul.

En remplaçant les cosinus directeurs α_i par leur valeur en fonction de φ, on obtient six expressions linéaires et homogènes en a, b, c dont les coefficients sont des fonctions quadratiques de sin φ et cos φ. En égalant les s_{ij} théoriques aux valeurs expérimentales (qui ne sont connues qu'à un facteur près et au signe près), nous obtenons cinq équations à trois inconnues (a/c, b/c et φ) qui doivent être compatibles. Nous avons donné à φ un assez grand nombre de valeurs comprises entre $-\frac{\pi}{2}$ et $+\frac{\pi}{2}$ et pour chacune de ces valeurs, nous avons construit les droites représentatives des équations en a/c et b/c. Si les équations étaient compatibles, les droites se rencontreraient en un point qui définit a/c et b/c. Même en tenant compte des erreurs d'expérience, nous n'avons trouvé aucune valeur de φ pour laquelle on puisse calculer a, b et c.

Présentons le calcul de façon un peu différente. De la valeur à peu près nulle de s_{12} et s_{13}, on déduit immédiatement $a = b$ et $\varphi \sim 30^{o}$. Nous calculons les quatre termes qui restent en tenant compte de ces résultats :

$$\begin{aligned} s_{11} &= \pm \ \ 3{,}9\,k = \quad 0{,}41\,a + 0{,}58\,c \\ s_{22} &= \pm 10{,}0\,k = \quad 0{,}62\,a + 0{,}37\,c \\ s_{33} &= \pm \ \ 8{,}5\,k = \quad 1{,}12\,a + 0{,}80\,c \\ s_{23} &= \pm \ \ 4{,}7\,k = -0{,}12\,a + 0{,}12\,c \end{aligned}$$

On voit sur le graphique que les quatre droites ($k = 0{,}1$ arbitraire) sont proches l'une de l'autre au voisinage de $a/c = -5/3$, mais les écarts entre

les points de rencontre ne sont pas justifiés par les erreurs expérimentales sur les termes du tenseur (zones hachurées).

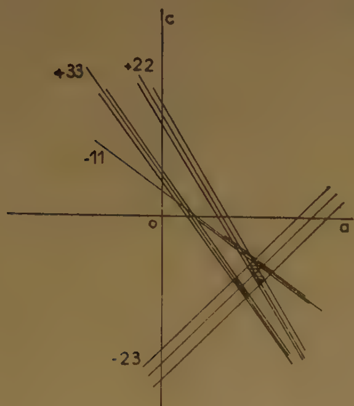


Fig. 6. — Recherche des polarisabilités dérivées à l'aide de la bande symétrique.

Hypothèse de Ziegler.

Elle consiste à placer les deux hydrogènes de la molécule d'eau « en pont » entre l'oxygène de l'eau et deux oxygènes homologues. Cette hypothèse est *a priori* vraisemblable parce que les hydrogènes seraient entre deux oxygènes distants de 3 Å, ce qui concorde assez bien avec l'abaissement de fréquence de 200 cm^{-1} pour la vibration symétrique d'allongement de O-H.

Mais on calcule facilement que la ligne HH serait alors parallèle à l'axe binaire, ce qui est en contradiction formelle avec les résultats de la résonance protonique. En admettant cette orientation, nous avons calculé les tenseurs théoriques des deux bandes de diffusion symétrique et antisymétrique. Le premier ne contiendrait que les termes diagonaux et le deuxième que le terme (23), ils ne correspondent à aucun tenseur expérimental.

Cette hypothèse des hydrogènes « en pont » est donc à rejeter.

Conclusion.

Le résultat négatif auquel nous aboutissons peut avoir plusieurs causes :

1) Nous n'avons pas su expliquer complètement l'existence des deux bandes 3.535 et 3.620. Si elles représentaient toutes les deux en même temps la vibration antisymétrique, on expliquerait mal, d'une part l'écart de fréquence énorme dû au dédoublement et, d'autre part le fait que les tableaux d'intensité sont de type analogue au lieu d'être complémentaires.

2) Les erreurs expérimentales sur les termes du tableau sont peut-être beaucoup plus grandes que celles que nous avons évaluées. On pourrait alors conclure que la méthode utilisant la diffusion Raman est incapable dans le cas qui nous intéresse de donner l'orientation des molécules d'eau avec une précision acceptable puisque l'incertitude dépasserait 60°.

3) La molécule d'eau dans le cristal, du fait de son entourage, n'a plus la symétrie C_{2v}, elle n'a même rigoureusement plus aucun élément de symétrie. Les tenseurs de polarisabilité dérivés n'ont plus la forme simple que nous leur avons supposée. Ils doivent contenir des termes supplémentaires importants. Les inconnues sont alors trop nombreuses et les résultats expérimentaux trop imprécis pour que nous tentions une recherche même approchée.

Le cas du sulfate de lithium est un des plus simples qu'on puisse étudier puisqu'il n'y a qu'une molécule d'eau de cristallisation et que cette molécule d'eau semble assez peu influencée par le milieu cristallin. Il est important de noter que, dans ce cas, on ne peut cependant pas utiliser les tenseurs dérivés des polarisabilités sous la forme simple qui a pourtant déjà été employée avec succès dans d'autres cas.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. E. Ziegler. — *Zeit. f. Kristallograp. A*, (1934), **89**, 456-461.
(2) G. E. Pake. — *Thèse Harvard*. Cf. R. V. Pound. — *Phys. Rev.* (1950), **79**, 685-702.
(3) M. Soutif, B. Dreyfus et Y. Ayant. — *C. R. Acad. Sc.* (1951), **233**, 395-397.
(4) *Id.* Communication à ce colloque.
(5) C. Vassas-Dubuisson. — *C. R. Acad. Sc.* (1951), **233**, 374-376.
(6) A. Fruhling. — *Thèse*, Paris (1950), p. 39.

L'APPLICATION DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE A L'ÉTUDE STRUCTURALE DES CRISTAUX CONTENANT DES MOLÉCULES D'EAU

par G. E. PAKE

(Département de Physique, Washington University,
St-Louis, Missouri, U. S. A.)

L'application des rayons X à l'étude des cristaux a conduit à une connaissance de leur structure qui, vue dans son ensemble, est un des plus grands triomphes de la science expérimentale. L'emploi ultérieur d'autres régions du spectre électromagnétique a été caractérisé par une progression constante vers de plus grandes longueurs d'onde. On peut certainement dire qu'avec la naissance de la spectroscopie hertzienne en 1945, les ondes radio sont les dernières venues à l'application aux études structurales.

Le quantum d'énergie associé avec une fréquence de plusieurs MHz est très petit — peut-être 10^{-12} fois l'énergie d'un quantum X — et la petitesse de l'absorption radiofréquence rend sa détection relativement difficile, même quand on tire tout l'avantage du phénomène de résonance. PURCELL a vivement insisté sur ce fait, en faisant remarquer qu'une onde radio à la fréquence de résonance du proton verrait son amplitude réduite de moitié après la traversée d'environ 100 *km de glace* — si on pouvait songer à plonger un tel « échantillon » dans un champ magnétique de quelques milliers de gauss.

D'autres limitations apparaissent, si on se rappelle que 60 % des noyaux stables sont « pair-pair », ayant un spin nul et étant donc privés de moment magnétique. Cependant, en comparant avec les techniques plus anciennes employées pour les études structurales, il y a des circonstances qui font plus que compenser cet handicap ; en effet, de nombreux atomes légers, qui diffusent mal les électrons, ont des noyaux doués de grands moments magnétiques (H, Li, B, F). Ceci est particulièrement heureux pour H, et l'application des radiofréquences à des cristaux contenant de l'eau bénéficie de cette bonne fortune.

L'information fournie par le spectre d'absorption nucléaire dépend du fait que les protons de chaque molécule H_2O constituent une paire d'aimants nucléaires en interaction. Les champs locaux des aimants nucléaires voisins qui normalement tendent à « étaler » le champ magnétique extérieurement appliqué sont alors négligeables, pour un proton déterminé, devant le champ de son partenaire dans le même groupe H_2O. La composante effective de ce champ dépend de l'orientation du vecteur interproton et du moment nucléaire relativement au champ. Puisqu'un noyau de spin 1/2 a seulement deux orientations possibles, chaque molécule d'eau dans le cristal donne naissance à une paire de raies de résonance. Un calcul simple, où l'interaction dipolaire magnétique :

$$\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 \; r_{12}^{-3} - 3 \, (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) \, (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12}) r_{12}^{-5} \qquad (1)$$

est traitée comme perturbant les états ZEEMAN de la paire de proton dans les champs externes donne l'écart suivant entre les raies, mesuré en oerstedt :

$$\Delta H = 3 \, \mu \, r_{12}^{-3} \, [3 \cos^2 (\vec{H}, \vec{r}_{12}) - 1] \qquad (2)$$

En obtenant des courbes d'absorption pour un monocristal, avec des orientations variées du champ magnétique, on peut en principe, déterminer les directions du vecteur relativement aux axes du cristal. En pratique, une telle détermination peut être difficile, s'il y a plusieurs groupes H_2 non équivalents dans la cellule unité. Pour le premier exemple, étudié $CaSO_4$ on a trouvé deux directions pour r dans la cellule unité, en accord avec la prévision des positions des H par WOOSTER ([2]), à partir des considérations électrostatiques, concernant les longueurs de liaison.

Selon ([2]) le dédoublement maximum mesure la longueur de r_{12}. Les résultats expérimentaux livrent des distances interproton voisines de 1.60, ce qui est proche de la valeur prévue à partir de la structure de H_2O à l'état gazeux, confirmant ainsi que c'est une paire de protons appartenant à un même groupe H_2O qui est responsable du dédoublement.

Dans des échantillons polycristallins, ou dans des cristaux ayant de trop nombreuses orientations de $\vec{r}_{12}$ dans la cellule unité, la superposition d'un trop grand nombre de raies de structure fine avec des

écartements différents aboutit pratiquement à un spectre continu ce qui « efface » le riche détail structural du spectre. Toutefois même pour une poudre, le spectre résultant possède encore quelques détails structuraux, provenant de la non-uniformité de la distribution des dédoublements (2) relativement aux orientations des microcristaux, mais il révèle seulement l'interdistance H-H et ne peut naturellement rien donner quant à l'orientation des molécules d'eau. Une perte complète de structure résultant en un spectre en cloche, peut avoir lieu si — comme on pense que c'est le cas pour la glace — les atomes H résident dans un puits de potentiel à deux minima entre des atomes O, de sorte qu'un proton donné ne peut être attribué à une paire de protons déterminée. Ainsi, même l'absence de structure de la raie peut donner des informations intéressantes sur le cristal.

Si l'étude par la résonance magnétique de $CaSO_4 . 2\,H_2O$ a simplement confirmé ce qui avait été déjà avancé au sujet de la position des H, l'étude expérimentale du cristal monoclinique $Li_2SO_4 . H_2O$ contredit la structure proposée par ZIEGLER (3). Dans la structure de ZIEGLER, les molécules d'eau sont situées presqu'exactement dans le plan 100, et il y a juste une direction $\vec{r}_{12}$, parallèle à l'axe *b*. Un monocristal, avec le champ externe placé dans le plan 100 ou *b-c*, devrait d'après cette structure, présenter une paire de raies de résonance, et le dédoublement maximum devrait avoir lieu quand le champ est parallèle à l'axe *b*.

Cependant, l'expérience (4) révèle *deux* paires de raies, correspondant à des vecteurs *r* situés approximativement dans le plan 100 et formant un angle d'environ $\pm$ 45° avec l'axe *c*. Il n'y a pas d'accord raisonnable entre ces orientations et le reste de la structure qu'avait proposée ZIEGLER. Actuellement, on procède à une nouvelle étude des données des rayons X et des possibilités structurales, au laboratoire du professeur HELMHOLTZ, à Washington University, en vue de trouver une structure compatible avec les deux sources de données expérimentales.

Chez d'autres chercheurs, l'étude hertzienne des cristaux contenant de l'eau a été raffinée et étendue à des cristaux plus complexes. Comme exemple, mentionnons les minutieuses expériences du Professeur J. ITOH (5) à Osaka University (Japon). Il a résolu, dans un monocristal de $K_2MgCl_4 . H_2O$, une structure fine supplémentaire de chaque composante du doublet, provenant de l'effet sur une paire de protons donnée du champ magnétique d'une paire de protons voisine. Un bel exemple d'extension de ces méthodes à des cristaux plus compliqués est apporté par les remarquables expériences du Docteur POULIS, qui discute dans ce colloque ses recherches sur la résonance magnétique du proton dans $CuCl_2 . 2\,H_2O$ où l'interaction des moments protoniques avec le moment beaucoup plus élevé de Cu^{++} conduit à une structure fine très riche en composantes, aux basses températures.

Avant de conclure, il peut être intéressant d'envisager une ou deux possibilités supplémentaires dont le développement à venir de ces recherches peut bénéficier. Une étude comparée soigneuse de monocristaux dans un champ magnétique très homogène pourrait permettre des recherches concernant les variations de la distance interprotons. D'où conclusions intéressantes sur de petites déformations de la molécule d'eau, du fait de son insertion dans le cristal (torsion et déformation de la liaison OH).

Une autre possibilité réside dans une particularité anormale des courbes expérimentales de ΔH en fonction de l'angle $\vec{H}, \vec{r}_{12}$. Alors que le dédoublement selon (2) devrait donner deux extrema liés par : $\Delta H(0°) = - 2 \Delta H(90°)$, les points expérimentaux se placent mieux sur une courbe en $3 \cos^2 (\vec{H}, \vec{r}_{12})$-1, si on les translatent parallèlement à l'axe ΔH d'une quantité convenable. Autrement dit, il existe un autre dédoublement, indépendant de l'orientation, qui se fait particulièrement sentir dans le cas de $Li_2SO_2 . H_4O$. Il est difficile d'expliquer cela par des imperfections dans le cristal, ou par une imprécision sur l'orientation du champ ; des expériences, basées sur le phénomène d'écho, réalisées par R. E. NORBERG (Illinois) confirme la présence du dédoublement supplémentaire.

Un tel dédoublement se décrit formellement en ajoutant un terme $-KhI_{1z}I_{2z}$ à l'interaction entre les protons ; ceci se rapproche du faible couplage en $\vec{I}_1 . \vec{I}_2$ qui a été trouvé dans les liquides (6) où le couplage dipolaire (1) s'annule en prenant la moyenne sur les mouvements. RAMSEY et PURCELL (7) ont expliqué cette interaction comme un couplage entre les deux spins protoniques par l'intermédiaire des spins des électrons de la liaison covalente. Une telle interaction, quoique toujours présente, ne complique pas la structure du spectre de résonance magnétique de noyaux équivalents. Pour le sulfate de lithium la valeur de K requise dans l'interaction postulée plus haut est environ 7 Khz ou 2.10^{-7} cm^{-1}; pour le sulfate de Ca, K est peut-être la moitié. Si ce phénomène et ses variations d'un cristal à l'autre peuvent être mieux compris, ce sera un outil supplémentaire à ranger à côté de l'interaction (1) pour l'étude des cristaux renfermant de l'eau.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. E. PAKE. — *Jour. Chem. Phys.* (1948), **16**, 327.
(2) W. A. WOOSTER. — *Zeits. f. Krist.* (1936), **94**, 375.

(3) G. E. ZEIGLER. — *Zeits. f. Krist.* (1934), **89**, 456.
(4) G. E. PAKE. — *Thesis*, Harvard University (1948).
R. V. POUND. — *Phys. Rev.* (1950), **79**, 685.
SOUTIF, DREYFUS et AYANT. — *C. R.* (1951), **233**, 395.
(5) JUNKICHI ITOH. — *Jour. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1503.
(6) GUTOWSKI. — *Jour. Chem. Phys.* (1953), **21**, 279.
(7) RAMSEY et PURCELL. — *Phys. Rev.* (1952), **85**, 143.

DISCUSSION

Mlle A. Weil. — M. PAKE a indiqué que M. ITOH avait appliqué la résonance magnétique nucléaire à l'étude de la position des atomes d'hydrogène dans le monocristal de $HgCl_4K_2, H_2O$.

Je voulais signaler que j'avais étudié le spectre de RAMAN d'un tel monocristal.

Adoptant la structure de MACGILLAVRY, j'ai été amené à faire l'hypothèse suivant laquelle les deux liaisons OH de la molécule d'eau seraient dirigées vers les deux atomes de chlore les plus proches. Cette hypothèse semblait naturelle et s'accorde avec les résultats des expériences de résonance magnétique nucléaire de MACITOH. Elle conduit, dans l'étude du spectre de RAMAN (cf. exposé de M. J. P. MATHIEU) à des tenseurs théoriques dont les coefficients correspondent bien aux coefficients des tenseurs expérimentaux.

L'effet RAMAN d'un tel cristal a donc permis de confirmer les résultats donnés par la résonance magnétique nucléaire.

ÉTUDE DE LA MOLÉCULE D'EAU DANS LE CRISTAL SO_4Li_2, H_2O

Méthode de la résonance nucléaire (*).

par M. SOUTIF et Y. AYANT

(Faculté des Sciences, Grenoble)

Nous avons étudié en détail ce cristal comme un cas typique où la résonance nucléaire permet de compléter l'étude aux rayons X en donnant des informations sur la position des hydrogènes dans la maille.

La structure de SO_4Li_2, H_2O, cristal monoclinique, a été déterminée par ZIEGLER (rayons X), à l'exception de l'emplacement des atomes d'H. Pour ceux-ci on s'est borné à des hypothèses, plaçant par exemple les H en pont entre l'atome d'oxygène de l'eau et deux autres atomes O choisis de manière qu'on retrouve 105° pour H-O-H.

Les signaux de résonance nucléaire du proton présentent une forme essentiellement déterminée par les interactions proton-proton, tant entre les deux protons de la même molécule d'eau (interaction H-H) qu'entre ceux de deux molécules voisines (interaction H-H').

Rappelons que de façon générale, la courbe d'absorption peut être caractérisée par son second moment dont la valeur théorique a été donnée par VAN VLECK :

$$\Delta H_2^2 = \frac{3}{2} \frac{i(i+1)}{N} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{ij} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2 r_{ij}^{-6} \quad (1)$$

où : γ est le rapport gyromagnétique ;
i le spin nucléaire en unités $\hbar$;
N le nombre de noyaux réagissant ;
r_{ij} et θ_{ij} la longueur et l'angle par rapport au champ directeur du vecteur joignant deux noyaux interagissant i et j.

En outre, lorsque l'interaction prédominante est celle de deux protons voisins, on doit s'attendre à une structure fine à deux composantes dont la séparation dans l'échelle des champs est :

$$\Delta H = \frac{3}{4} \frac{\gamma \hbar}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2)$$

La mesure expérimentale de ΔH_2^2 et ΔH permet donc d'évaluer les r_{ij} et θ_{ij} et par suite donnent de précieuses indications sur les positions des protons.

(*) Cette étude a été faite en collaboration avec B. DREYFUS.

Une étude systématique comprendra donc :

— l'étude de la largeur de la courbe d'absorption d'une poudre polycristalline. Dans ces conditions les directions θ_{ij} ayant toutes les orientations possibles, la formule (1) se réduit à :

$$\Delta H_2^2 = \frac{6}{5} \frac{i(i+1)}{N} \gamma^2 \hbar^2 \Sigma r_{ij}^{-6}$$

— l'étude sur un monocristal de la dépendance angulaire du second moment.

— l'étude sur le même monocristal de la dépendance angulaire de l'écart ΔH entre les deux raies de structure fine.

1. Etude du corps à l'état polycristallin.

Si nous tenons compte seulement des interactions H-H le second moment devient :

$$\Delta H_2^2 = \frac{9}{20} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^6} = \frac{348}{r^6} \quad (r \text{ en Angströms})$$

et la moyenne de nos déterminations donne $r = 1{,}52$ Å à environ 5 % près.

Si nous pouvions tenir compte des interactions H-H' que nous ne connaissons pas encore, mais qui contribuent certainement au second moment (assez peu cependant à cause de la décroissance en r^{-6}), nous obtiendrions une valeur de r un peu plus grande que cette valeur.

De toute manière il apparaît que la molécule d'eau est peu déformée dans le cristal puisque la distance H-H dans l'eau est 1,55 Å.

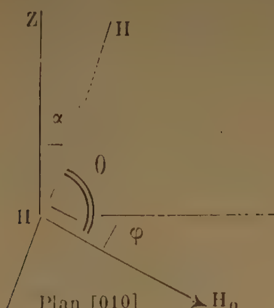
2. Etude du second moment d'un monocristal.

Le cristal est taillé en forme de cylindre d'axe parallèle à l'axe binaire. Le champ H.F. est parallèle à cet axe tandis que le champ directeur H_0 est situé dans le plan perpendiculaire à l'axe. Lorsqu'on fait tourner le cristal autour de son axe, H_0 décrit ce plan, et l'on observe une forte anisotropie.

Soit α l'angle de H-H avec l'axe binaire OZ et φ l'angle du champ avec le plan HH-OZ. On a :

$$\cos \theta = \sin \alpha \cos \varphi$$

L'observation de la variation de ΔH_2^2 avec φ détermine donc l'angle α. On tracera les courbes



théoriques $(\Delta H_2^2) = f(\varphi)$ pour diverses valeurs de α et on les comparera à la courbe expérimentale (fig. 1).

En fait, φ n'est déterminé qu'à une constante près (repère arbitraire sur le cristal), ce qui crée une indétermination en donnant deux valeurs possibles pour α :

$$\alpha_1 = 46^\circ$$
$$\alpha_2 = 75^\circ$$

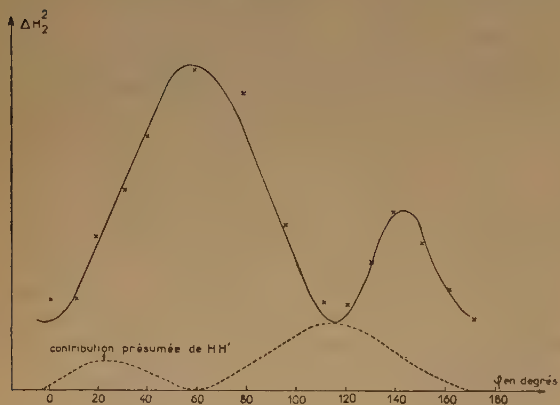


Fig. 1.

3. Etude de la structure fine.

Les deux pointes de résonance sont résolues dans un intervalle angulaire d'environ 70°.

La figure 2 compare la courbe expérimentale à deux courbes théoriques correspondant à deux valeurs de α distantes de 10°. On voit qu'il est possible d'apprécier ainsi α à environ 2° près. Les résultats confirment les deux valeurs possibles déjà obtenues précédemment.

Il est en outre possible d'évaluer de façon précise le ΔH_{max} correspondant à la séparation maximum des deux raies.

La formule (2) permet alors de faire correspondre à chaque valeur α_1 et α_2 une valeur correspondante de r.

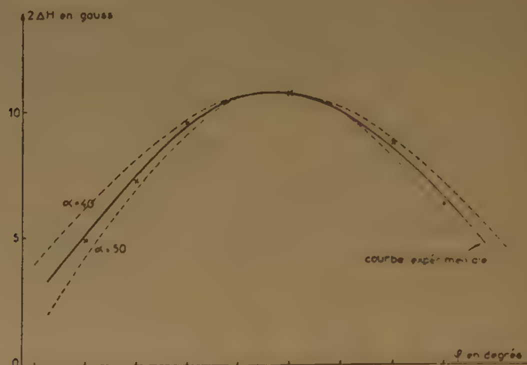


Fig. 2.

On obtient :

$$r_1 = 1{,}75 \text{ Å} \qquad r_2 = 1{,}93 \text{ Å}$$

La deuxième valeur est en contradiction avec nos expériences sur le polycristal ; par conséquent, le seul couple de valeurs possibles est :

$$\alpha_1 = 46^\circ \qquad r_1 = 1{,}57 \text{ Å}$$

L'écart de structure fine étant très peu perturbé par les noyaux magnétiques étrangers au couple H-H considéré, nous pouvons considérer cette valeur de r comme plus précise que celle obtenue par le procédé 1. Et nous donnerons :

$$\alpha_1 = 46^\circ \pm 2^\circ \qquad r_1 = 1{,}57 \pm 0{,}02 \text{ Å}$$

4. Essai d'évaluation des interactions H-H'.

Si ces interactions étaient nulles et que les seules actions soient du type H-H, les formules (1) et (2) montrent que l'on aurait :

$$(\Delta H_{max})^2 = (\Delta H_2^2)_{max}$$

Or nos mesures donnent :

$$(\Delta H_{max})^2 = 115 \text{ gauss}^2 \qquad \Delta H^2_{2max} = 117 \text{ gauss}^2$$

Il semblerait donc que les interactions H-H' soient nulles. Mais alors on devrait observer : $\Delta H^2_{2Min} = 0$, ce qui n'est pas du tout le cas.

On peut interpréter ce résultat en admettant, ce qui est normal, que les interactions H-H' n'ont pas un effet isotrope, mais que leur effet est nul justement lorsque ΔH_2^2 est maximum.

Etant donnée la valeur élevée de $(\Delta H_2^2)_{min}$ on peut aussi supposer que le maximum de la contribu-

tion H-H' est à son voisinage, ce qui donne pour les interactions H-H' une courbe de variation figurée en pointillés sur la figure 1. L'intervalle angulaire entre le maximum et le minimum est alors de 55° ce qui, par le raisonnement du paragraphe 2, donne pour l'angle H-H' avec l'axe cristallographique, une valeur $\alpha' \sim 45°$ et comme on a :

$$[\Delta H_2^2]_{HH'max} \sim \frac{1}{S} (\Delta H_2^2)_{HH\,max}$$

$$\left(\frac{r_{HH'}}{r_{HH}}\right)^6 \sim 5 \quad \text{d'où} \quad r_{HH'} \sim 2 \text{ Å}$$

5. Conclusion.

Nous avons déterminé l'angle de H-H avec l'axe binaire et l'avons trouvé égal à 46°. Malheureusement nous n'avons pu déterminer qu'un seul des trois paramètres qui déterminent exactement l'orientation de H_2O dans l'espace.

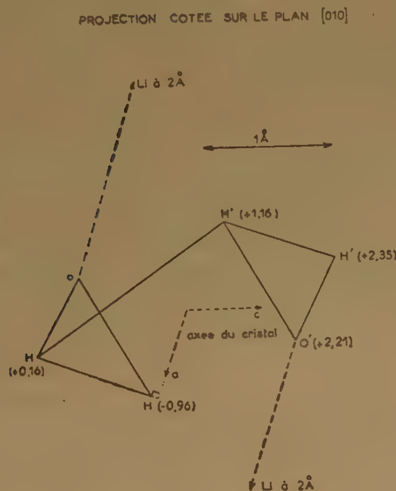


Fig. 3.

M[me] Vassas a bien voulu déterminer à partir d'un repère tracé sur le cristal la direction des lignes neutres du cristal. A partir de là, il est possible de fixer en direction les axes O*a* et O*c* du cristal à une indétermination près due au fait que pour l'échantillon utilisé nous ne connaissons pas le sens de rotation autour de l'axe hélicoïdal. Il ressort de là qu'il y a deux possibilités pour la projection de H-H sur le plan [010]. Après discussion (encombrement spatial) nous n'en avons gardé qu'une : celle où la projection de H-H est sensiblement perpendiculaire à O*a*. Il reste un dernier paramètre à fixer. Nous pouvons nous rappeler qu'à l'issue de l'étude de ΔH_2^2 nous avions conclu que, vraisemblablement, en projection sur [010] les directions H-H et H-H' devaient faire un angle de 55°. Nous prendrons cette valeur pour finir de déterminer la position de la molécule d'eau, bien que cette valeur soit un peu sujette à caution.

Nous avons pu ainsi représenter figure 3 une projection cotée du cristal en nous bornant aux molécules d'eau.

Il n'est pas inutile de remarquer que, ainsi déterminée, la valeur de la distance H-H' est de 2,06 Å alors que nous avions prévu 2 Å, ce qui est une vérification supplémentaire de l'exactitude de la position de H_2O à laquelle nous sommes arrivés.

BIBLIOGRAPHIE

G. E. Ziegler. — *Zeits. f. Krist.* (1934), **89**, p. 459.
G. E. Pake. — *Journ. Chem. Phys.* (1948), **16**, p. 327.
R. V. Pound. — *Phys. Rev.* (1950), **79**, p. 685.
M. Soutif, B. Dreyfus et Y. Ayant. — *C. R.* (1951), **233**, p. 395.

DISCUSSION

C. Vassas-Dubuisson. — En supposant exacte l'orientation des lignes HH, on peut calculer en fonction du paramètre φ les grandeurs relatives à la ligne HH'. Il faut laisser de côté l'angle des projections de HH et de HH' qui ne peut pas valoir 55°, cette dernière valeur étant d'ailleurs très incertaine. D'après les courbes, la distance HH' = 2 Å pour $\varphi = -12°$ et l'angle de HH' avec l'axe binaire vaut 45° pour $\varphi = -30°$. Mais l'imprécision sur les valeurs 2 Å et 45°, ajoutée au fait que les courbes en fonction de φ sont très aplaties ne permet pas d'accorder beaucoup de crédit à ces résultats. Il est pourtant remarquable de noter que les valeurs de φ trouvées ainsi sont faibles, c'est-à-dire pas très éloignée de la valeur la plus vraisemblable qui est 0.

Il faut noter que dans la discussion des résultats donnés par la résonance protonique ou dans les calculs relatifs à l'effet Raman, on n'utilise de la structure que la position des atomes d'oxygène de l'eau, position en partie fixée par la symétrie. Ce dont on part, c'est la maille cristalline liée de façon très nette à la forme extérieure du cristal et l'orientation des axes optiques déterminés à l'aide du microscope polarisant. Une nouvelle détermination de la structure aux rayons X changerait peu à notre avis les conclusions de ces deux travaux sur le sulfate de lithium.

POSITION DES PROTONS DANS $CuCl_2 . 2H_2O$ DÉTERMINÉE PAR LA MÉTHODE DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

par N. J. POULIS et G. E. G. HARDEMAN
(Université de Leiden)

Introduction.

Un moment magnétique nucléaire, avec $I = \frac{1}{2}$, se trouvant dans un champ magnétique H_0, a deux orientations possibles. Chaque orientation représente un certain niveau d'énergie. Par un champ magnétique de haute fréquence, H_1, on peut produire des transitions entre les deux niveaux si la fréquence obéit à la loi de LARMOR :

$$2 \pi \nu_0 = \gamma . H_0 \quad (1)$$

La distribution de BOLTZMANN pour le système des noyaux est changée à cause de ces transitions. Le résultat est une absorption d'énergie du champ de haute fréquence. Par exemple on trouve cette absorption dans l'eau normale dans un champ magnétique $H_0 = 4.170$ oersteds à la fréquence $\nu_0 = 17,75$ MHz. ν_0 s'appelle la fréquence de résonance.

La formule (1) montre que la méthode de la résonance magnétique nucléaire fournit une possibilité de mesurer très exactement un champ magnétique, en déterminant la fréquence à laquelle on trouve l'absorption.

Dans un monocristal de $CuCl_2 .2\,H_2O$ placé dans un champ magnétique H_0, les protons sont soumis à un champ qui est la résultante vectorielle du champ $\vec{H}_0$ et du champ $\vec{H}_c$, dû aux ions de cuivre. Ainsi nous obtenons la formule :

$$2 \pi \nu = \gamma . \left| \vec{H}_0 + \vec{H}_c \right| \quad (2)$$

La direction de $\vec{H}_0 + \vec{H}_c$ n'influence que la grandeur d'absorption et non la fréquence de résonance.

Dans le monocristal de $CuCl_2 .2\,H_2O$ les molécules d'eau sont équivalentes, mais $\vec{H}_c$ est différent pour les deux protons d'une même molécule d'eau.

C'est pourquoi on peut prévoir deux fréquences de résonance, avec la même valeur de H_0.

Mais, du fait de l'interaction magnétique des deux protons d'une même molécule d'eau, on trouve en réalité quatre fréquences de résonance. Aux basses températures l'effet de cette interaction est d'ailleurs du deuxième ordre.

Afin de déterminer la position des protons il faut composer des diagrammes, qui montrent les fréquences de résonance en fonction de la direction de $\vec{H}_0$, par rapport au cristal, $\left|\vec{H}_0\right|$ restant constant. Nous appelerons ces diagrammes « diagrammes de résonance ».

Méthodes de mesure.

Pour mesurer les fréquences de résonance, nous utilisons la méthode de l'oscillateur. Le cristal est placé dans la bobine de l'oscillateur. La bobine se trouve entre les pièces polaires d'un électro-aimant et est orientée perpendiculairement au champ. Un câble coaxial relie la bobine et l'oscillateur. Le champ magnétique est modulé par un petit champ alternatif d'une fréquence de 25 Hertz et d'une amplitude de quelques oersteds.

Quand ν est proche de la fréquence de résonance, il y a une absorption vingt-cinq fois par seconde.

Le signal amplifié est rendu visible sur l'écran d'un oscillographe.

Détermination des positions des protons.

Les diagrammes de résonance pour les monocristaux de $CuCl_2 .2\,H_2O$ aux températures de l'hydrogène liquide (entre 20° et 14° K) montrent que le cristal est paramagnétique (figure 1).

En effet on trouve quatre fréquences de résonance pour chaque orientation de H_0. Supposant que les spins des ions de cuivre sont toujours orientés le long de H_0 et que la susceptibilité est isotrope, nous pouvons calculer la fonction $\nu = f(\alpha)$ où α représente l'angle entre H_0 et un des axes du cristal.

L'angle où la courbe a une valeur extrême est donné par :

$$\operatorname{tg} 2\alpha_h = \frac{\sum_1^q i \ 2\ (x - X_i)(y - Y_i) r_i^{-5}}{\sum_1^p i \left\{(x - X_i)^2 - (y - Y_i)\right\}^2 r_i^{-5}} \tag{3}$$

où :

$$r_i^2 = (x - X_i)^2 + (y - Y_i)^2 + (z - Z_i)^2$$

Quand nous calculons $\left|\vec{H}_o + \vec{H}_c\right|$ nous obtenons :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{P + Q \cos(\alpha - \psi)} \tag{4}$$

Dans cette formule P, Q et ψ dépendent de la position du proton. La courbe expérimentale correspond à cette fonction.

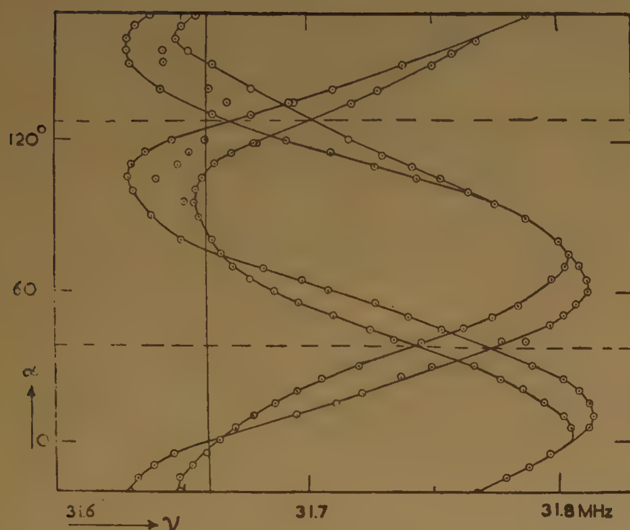


Fig. 1. — Diagramme de résonance pour H_o dans le plan ab. T = 14,3° K. H_o = 7460 Ø. Dans le diagramme les axes *a* et *b* sont donnés par les lignes à α_a = 128° et α_b = 38°.

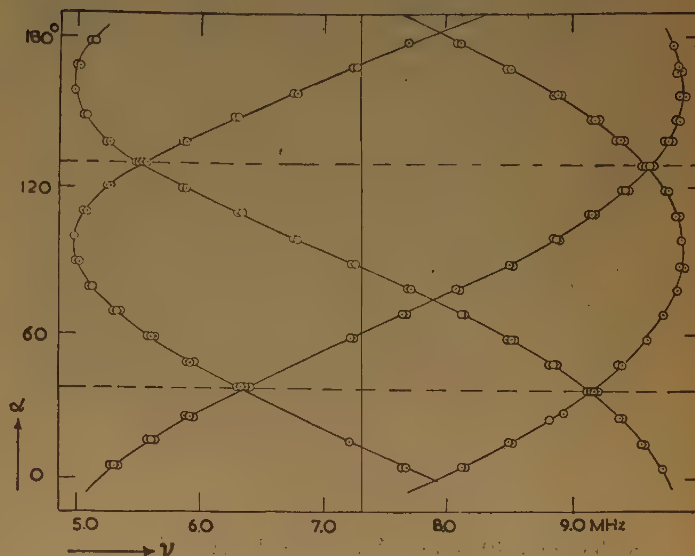


Fig. 2. — Diagramme de résonance pour H_o dans le plan ab. T = 3,03° K. H_o = 1705 Ø. α_a = 125°. α_b = 35°.

L'axe *c* du cristal était toujours perpendiculaire à H_o. α_h représente l'angle entre H_o et l'axe *b*, (x, y, z) la position du proton et (X_i, Y_i, Z_i) les positions des ions de cuivre qui se trouvent près du proton.

Le diagramme de la figure 1 indique la valeur de α_h. Les positions (X_i, Y_i, Z_i) sont déjà connues par des mesures à l'aide des rayons X. Ainsi nous avons obtenu une première équation à trois inconnues (x, y, z).

Les mesures au-dessous de 4,3° K montrent que le cristal est antiferromagnétique à ces températures. Nous avons trouvé huit fréquences de résonance pour chaque orientation de H_o (fig. 2). Pour rendre compte de ce diagramme en H_o = 1.705 oersteds, il faut supposer que, dans ce champ relativement faible, les spins de cuivre sont toujours orientés le long de l'axe *a* positif et négatif, indépendamment de la direction ou de la valeur absolue de H_o.

Cela signifie que $\vec{H}_c$ est indépendant de $\vec{H}_o$.

Les extrêmes sont donnés par :

$$\operatorname{tg}\alpha_{ab} = \frac{\sum_1^q i\ q_i \left\{3(x - X_i)^2 - r_i^2\right\} r_i^{-5}}{\sum_1^q i\ q_i\ (x - X_i)(y - Y_i) r_i^{-5}} \tag{5}$$

quand l'axe *c* est perpendiculaire à H_o et :

$$\operatorname{tg}\alpha_{bc} = \frac{\sum_1^q i\ q_i (x - X_i)(z - Z_i) r_i^{-5}}{\sum_1^q i\ q_i (x - X_i)(y - Y_i) r_i^{-5}} \tag{6}$$

quand l'axe *a* est perpendiculaire à H_o.

Une considération simple donne la relation suivante :

$$\operatorname{tg}\alpha_{ac} = \frac{\operatorname{tg}\alpha_{bc}}{\operatorname{tg}\alpha_{ab}} \tag{7}$$

dans laquelle α_{ac} indique la valeur de α appartenant à un extrême quand l'axe *b* est perpendiculaire à H_o.

Ceci n'est vrai qu'à la condition que H_c soit indépendant de $\vec{H}_0$. L'expérience est en accord avec la relation (7). Les valeurs des q dépendent de la direction des spins de cuivre. q_i est $+1$ ou -1 suivant que l'ion de cuivre numéro i est orienté le long de l'axe a positif ou bien négatif. Les formules (3), (5) et (6) donnent trois équations, qui nous permettent en principe de déterminer x, y et z.

Il y a des possibilités différentes pour les directions des spins de cuivre. Pour le cristal de $CuCl_2.2\,H_2O$, qui est rhombique-bipyramidal, nous avons supposé que tous les spins cuivriques dans un plan ab ont la même direction, tandis que dans les plans voisins tous les spins ont la direction antiparallèle.

Cette supposition était nécessaire pour rendre compte du comportement magnétique du cristal, quand H_0 est plus grand que 2.000 oersteds. Dans un tel champ relativement fort les spins cuivriques ne sont plus toujours orientés le long de l'axe a. Ainsi H_c n'est plus indépendant de H_0, et quand H_0 est entre 2.000 oersteds et environ 7.400 oersteds on observe une perturbation marquée des courbes (fig. 3). La direction des spins a été calculée par Néel en fonction de la valeur absolue et de la direction de H_c.

$$\operatorname{tg} 2\,\psi^* = \frac{\sin 2\,\beta^*}{\cos 2\,\beta^* - \left(\frac{H_0}{H_{cr}}\right)^2} \qquad (8)$$

Dans cette formule ψ^* indique l'angle entre l'axe a et la direction du spin de cuivre et β^* l'angle entre l'axe a et $\vec{H}_0$ (fig. 4). H_{cr} s'appelle « le champ critique ».

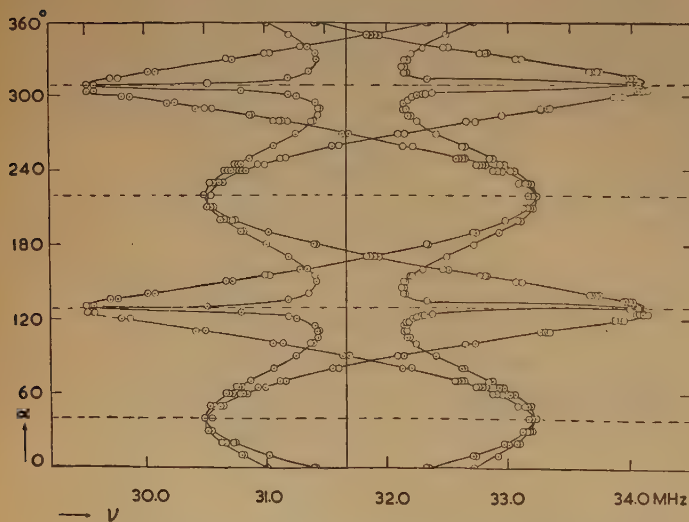


Fig. 3. — Diagramme de résonance pour H_0 dans le plan ab. $T = 3{,}47°$ K. $H_0 = 7460$ Ø. $\alpha_a = 130°$. $\alpha_b = 40°$.

Quand nous introduisons la formule (8) dans nos calculs des diagrammes, le résultat n'est en accord avec la courbe expérimentale que si nous supposons

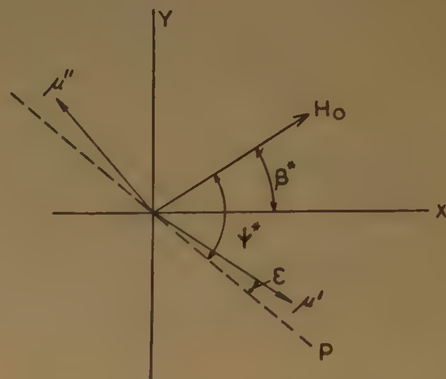


Fig. 4. — L'orientation du spin de cuivre μ' et μ'' relative à la direction du champ magnétique H_0.

que tous les spins dans un plan ab ont la même direction et dans les plans voisins la direction antiparallèle à celle-là. En supposant une autre orientation des spins de cuivre, il était impossible de trouver des positions des protons en accord avec tous les diagrammes.

Au-dessus du champ critique les courbes ont un caractère très différent (fig. 5).

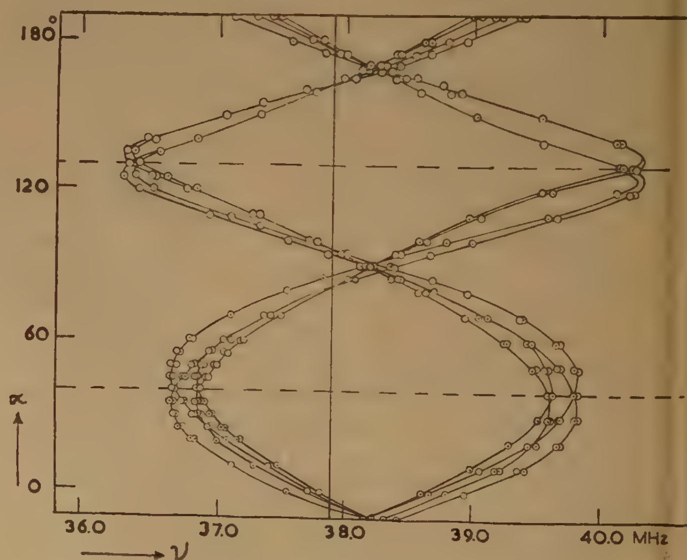


Fig. 5. — Diagramme de résonance pour H_0 dans le plan a[b]. $T = 3.03°$ K. $H_0 = 8920$ Ø. $\alpha_a = 130°$. $\alpha_b = 40°$.

Tandis que les courbes. pour lesquelles H_0 est au-dessous du champ critique, ont une période de 360°, ces courbes-ci ont une période de 180°.

Ce fait indique que, si H_0 est supérieur au champ critique, les spins de cuivre tournent avec H_0, mais restent perpendiculaires à H_0.

Avec la position calculée des protons et utilisant la formule de NÉEL nous pouvons déduire les diagrammes de résonance au-dessus du champ critique.

Le désavantage de notre méthode pour déterminer les positions des protons est le caractère compliqué des équations. On ne peut qu'appliquer la « méthode des approximations successives ».

Après quelques mois de calculs nous avons trouvé la position suivante, qui est satisfaisante :

$$x = 0.98 \text{ Å} \quad y = 3.05 \text{ Å} \quad z = 0.92 \text{ Å} \qquad P_1$$

L'autre proton, qui fait partie de la même molécule d'eau, a été trouvé à :

$$x = -0.98 \text{ Å} \quad y = 3.05 \text{ Å} \quad z = 0.92 \text{ Å} \qquad P_2'$$

Une autre possibilité, qui répond aux équations est :

$$x = -0.98 \text{ Å} \quad y = 3.05 \text{ Å} \quad z = -0.92 \text{ Å} \qquad P_2''$$

La position de P_2'' est en accord avec la symmétrie du cristal. En outre P_1P_2'' a la même direction que les liaisons des ions de chlore.

Mais nous avons cru rejeter cette possibilité, parce qu'elle ne correspond pas au modèle de la molécule d'eau, la distance entre les deux protons étant trop grande. (2.3 Å au lieu de 1.6 Å).

DISCUSSION

M. J. P. Mathieu. — Le spectre RAMAN de l'eau dans un monocristal de $Cl_2Cu . 2 H_2O$ s'accorde, aux températures ordinaires, avec la structure déterminée par HARKER au moyen des rayons X, en admettant que les deux liaisons O-H d'une molécule d'eau sont dirigées chacune vers un atome Cl appartenant à deux groupes $CuCl_2(OH_2)_2$ voisins. La méthode donne seulement la localisation des protons dans une direction donnée, et non leur distance ; mais le résultat s'accorde avec la solution P_1P_2'' indiquée par M. HARDEMAN, solution qui est compatible avec la symétrie de la maille cristalline.

SPECTRE ULTRA-HERTZIEN DE LA VAPEUR D'EAU (*)

par Walter GORDY
(Department of Physics, Duke University
Durham, North Carolina)

Peut-être devrais-je m'excuser de parler de vapeur d'eau lors d'un colloque consacré à une discussion sur l'eau à l'intérieur des solides, mais je ne le ferai pas. Des informations sur la structure, acquises par l'étude de molécules isolées, peuvent nous aider à comprendre la nature de la liaison de l'eau dans les solides comme j'essaierai de le montrer plus tard au cours de cette discussion. Cependant, je me sens gêné du fait que nous autres, spectroscopistes en micr-oondes, n'ayons pas à cette date tardive tiré plus de renseignements de la vapeur d'eau. Notre échec provient en partie de ce que nous avons été devancés par les pionniers de l'infrarouge qui semblent parfaitement à leur aise quand ils étudient l'eau et en partie de ce que le spectre de H_2O évite presque complètement la région ultra-hertzienne. Nous ne pouvons nous en plaindre. Il aurait été dommage que le monde scientifique eût eu à attendre le développement de la spectroscopie ultra-hertzienne pour se faire une idée de la structure de la molécule d'eau. Ce serait un désastre pour le radar ultra-hertzien et pour les communications ultra-hertziennes que le spectre de la vapeur d'eau soit riche en raies aux fréquences des micro-ondes. Il est aussi heureux qu'extraordinaire que l'eau n'ait que deux raies d'absorption dans tout le domaine ultra-hertzien, des longueurs d'onde de un millimètre à un mètre. Dans cette même région, on prévoit [1] pour DOH 36 raies et pour D_2O 17 raies, dont beaucoup ont été mesurées. On peut s'attendre à ce que presque toute molécule rotateur asymétrique, choisie au hasard (et la plupart des molécules sont des rotateurs asymétriques) ait une quantité de raies de rotation éparpillées dans tout le spectre.

Dès 1933, Mecke et ses collaborateurs [2] ont été en mesure de donner une assignation convenable à certaines transitions dans le spectre de rotation-vibration de H_2O et à partir de là, d'obtenir des valeurs plausibles pour l'angle de liaison et la longueur de la liaison OH. De nombreuses études du spectre infrarouge de la vapeur d'eau ont été faites depuis ; les plus complètes sont peut-être celles de Plyler et Sleator [3], et de Randall, Dennison, Ginsburg et Weber [4]. Les résultats de Mecke ne tenaient pas compte des distorsions centrifuges qui, comme Dennison et Darling [5] l'ont montré plus tard, ont une certaine importance même pour des états de rotation relativement bas. La détermination de la structure la plus sûre aujourd'hui est celle faite par Herzberg [6], à partir des moments d'inertie, corrigée en ce qui concerne la distorsion centrifuge par Dennison et Darling. Les résultats de Herzberg pour l'état de vibration fondamental sont :

$$r_0(\mathrm{OH}) = 0{,}956_8 \text{ Å} \quad \text{et} \quad \widehat{\mathrm{HOH}} = 105°3'$$

Bien qu'on ait maintenant mesuré avec une grande précision un certain nombre de fréquences en micro-ondes de l'eau sous ses différentes formes isotopiques (voir tableau I), ces résultats ne peuvent servir à donner une détermination de la structure plus précise que celle de Herzberg pour les raisons suivantes : on ne dispose pas d'assez de données sur H O pour évaluer les constantes de distorsion centrifuge et les effets de vibration à 0° K à partir de spectres ultra-hertziens seulement. Les différences entre les distorsions centrifuges et les vibrations au point zéro de H_2O, HOD et D_2O, sont si grandes qu'on ne peut supposer que les dimensions structurelles sont les mêmes pour ces formes isotopiques, même lorsqu'il s'agit du même état de vibration et de rotation. Pour illustrer ceci, j'ai porté sur la figure 1 la longueur de la liaison en fonction de l'angle de la liaison pour H_2O et D_2O, déterminés pour la même transition de rotation $2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$, mesurée dans le domaine ultra-hertzien (données du tableau I). Si l'on suppose que les dimensions sont les mêmes pour H_2O et D_2O dans cet état, on obtient pour la longueur de la liaison la valeur déraisonnable de 1,048 Å. Nous savons, par comparaison entre les constantes de force de liaison et de tension, que la distorsion principale doit se produire pour l'angle. Si nous supposons que les distances OH et OD sont toutes deux voisines de 0,97 Å (ce qui semble raisonnable d'après les résultats de l'infrarouge), les figures indiquent une différence d'environ 26' entre les angles HOH et

(*) Cette étude a été financée en tout ou en partie par « The United States Air Force », sous contrat n° AF18(600)-497.

TABLEAU I

Raies observées en micro-ondes de H_2O, D_2O et HOD

Transition	Position observée — Long. d'onde en mm	Position observée — Fréquence Mc/sec	Référence
H_2O			
$5_{2,3} \rightarrow 6_{1,6}$	13,5	22.235,22	*b*
$2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$	1,63	183.311,04	*c*
D_2O			
$2_{2,0} \rightarrow 3_{1,3}$	27,5	10.919,8	*d*
$4_{4,1} \rightarrow 5_{3,2}$	27,4	10.947,4	*d*
$3_{3,0} \rightarrow 4_{2,3}$	5,40	55.482,32	*e*

Quatorze autres raies prévues (*a*) n'ont pas encore été observées.

Transition	Long. d'onde en mm	Fréquence Mc/sec	Référence
HDO			
$2_{1,2} \rightarrow 2_{0,2}$	29,2	10.278,99	*f*
$4_{1,4} \rightarrow 3_{1,2}$	14,7	20.460,40	*f*
$5_{3,3} \rightarrow 5_{3,2}$	13,5	22.307,67	*g*
$8_{4,4} \rightarrow 8_{4,5}$	12,2	24.884,85	*h*
$6_{2,4} \rightarrow 7_{1,7}$	11,2	26.880,47	*h*
$3_{2,2} \rightarrow 3_{2,1}$	6,0	50.236,90	*f*
$1_{1,0} \rightarrow 1_{1,1}$	3,72	80.578,51	*e*

Vingt-huit autres raies de DOH qu'on a prévu (*a*) devant tomber entre 1 mm et 1 m n'ont pas encore été observées.

(*a*) G. W. KING, R. M. HAINER et P. C. CROSS: — *Phys. Rev.* (1947), **71**, 433.
(*b*) G. E. BECKER et S. H. AUTLER. — *Phys. Rev.* (1946), **70**, 300. C. H. TOWNES et R. F. MERRITT. — *Phys. Rev.* (1946), **70**, 558.
(*c*) W. C. KING et W. GORDY. — Résultats inédits.
(*d*) C. I. BEARD et D. R. BIANCO. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1488.
(*e*) J. COX et W. GORDY. — Résultats inédits.
(*f*) M. W. P. STRANDBERG. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 901.
(*g*) M. W. P. STRANDBERG, T. WENTINK, R. E. HILLGER, G. H. WANNIER et M. L. MURRAY. — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 188.
(*h*) C. K. JEN, D. R. BIANCO et J. T. MASSEY. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 520.

DOD pour cet état particulier. Bien plus, on obtient pour H_2O un angle plutôt grand, 105°53′.

On devrait pouvoir obtenir des solutions plus compatibles que celles de la figure 1 pour H_2O^{16}, H_2O^{17}, H_2O^{18} avec la même transition $2_{2,0}$ — $3_{1,3}$. Comme l'oxygène se trouve près du centre de gravité, les différences entre les distorsions centrifuges des différentes espèces devraient être presque négligeables. Des études semblables sur H_2S^{32}, H_2S^{33} et H_2S^{34} ont fourni des résultats très compatibles (7). Nous essayons en ce moment d'obtenir de l'eau avec une forte concentration de O^{17} et O^{18} pour effectuer ces mesures.

Au début de cet exposé, j'ai promis de montrer comment des renseignements sur la molécule d'eau isolée peuvent nous aider à comprendre la liaison de l'eau dans les solides. Les facteurs stériques qui dépendent de la forme et de la dimension de la molécule, aussi bien que les interactions électrostatiques ordinaires avec le moment dipolaire électrique de l'ensemble de la molécule sont évidemment

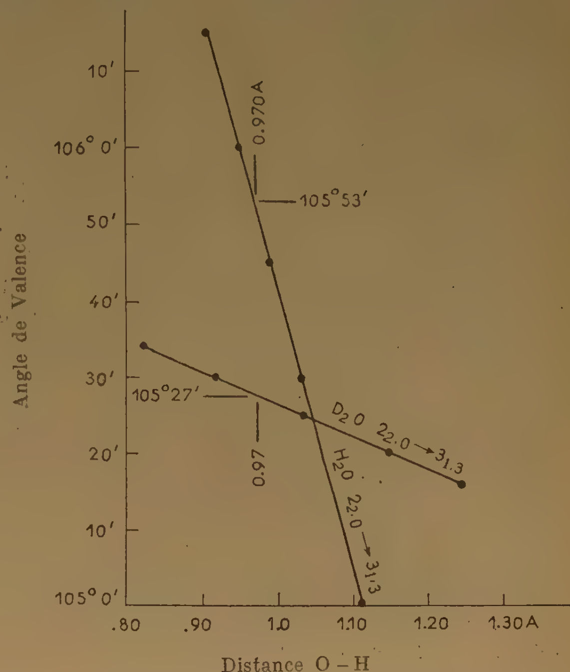


Fig. 1. — Relations entre angle de liaison et longueur de la liaison pour H_2O et D_2O déterminées par la transition de rotation ultra-hertzienne $2_{2,0}$ — $3_{1,3}$ sans correction pour la distorsion centrifuge.

importants, mais je n'en discuterai pas. Incidemment le moment dipolaire électrique de H_2O a été mesuré par effet STARK ultra-hertzien et trouvé (8) égal à $1,94 \pm 0,06$ debye et celui de D_2O (9) $1,87 \pm 0,02$ debye.

Je voudrais insister sur un facteur dont on ne reconnaît pas assez l'importance : la dépendance de la liaison hydrogène (ou pont) vis-à-vis de l'hybridisation des orbitales des atomes liés par le pont. On a fait remarquer (10) que le « mécanisme » de la liaison hydrogène semble être essentiellement l'interaction entre un dipôle XH et le moment électrique provenant d'une paire d'électrons dépareillée dans l'orbitale hybridée d'un autre atome. Une paire d'électrons, dans une orbitale non hybridée, ne donne naissance à aucune composante de dipôle atomique, à cause de la symétrie. La charge de l'extrémité négative d'un « moment d'hybridation » est beaucoup plus fortement concentrée dans l'espace

et peut donc être approchée de manière plus effective par le proton semi-libre que l'extrémité négative du dipôle ordinaire (celui qui provient du caractère ionique des liaisons chimiques). Le large écart, 15°, entre l'angle de liaison de H_2O et 90°, qui n'est expliqué qu'en partie par la répulsion des atomes H, indique qu'il y a une contribution *s* considérable (peut-être 18 %) aux orbitales de liaison de O. L'hybridation *sp* complémentaire des orbitales qui contiennent les électrons dépareillés en fait de bons « récepteurs de protons ». Le fait que les éléments de la deuxième colonne sont de moins bons récepteurs de protons que ceux de la première colonne peut être attribué en partie à l'augmentation de la taille des atomes (ce qui rend le nuage électronique moins dense), mais doit aussi être attribué en partie à la diminution de l'hybridation *sp* complémentaire des orbitales contenant les paires dépareillées. On a montré à partir de données sur le couplage quadrupolaire ([10]) que les orbitales de liaison de Cl et de Br sont presque de pures orbitales *p*. Des résultats plus récents concernant le couplage quadrupolaire de H_2S^{33} combinés aux renseignements sur la structure indiquent une contribution à peu près égale de *s* et *d* aux orbitales de liaison du soufre, mais une contribution *s* plus faible que dans les orbitales de liaison de l'oxygène dans H_2O. Puisque les orbitales *d* sont normalement vides dans les éléments de la deuxième colonne, aucune hybridation *d* complémentaire des orbitales qui contiennent la paire dépareillée n'est nécessaire. Ainsi donc, il paraît raisonnable d'attribuer en partie les faibles propriétés de récepteurs de proton des éléments de la deuxième colonne par rapport à ceux de la première à la contre-hybridation diminuée des orbitales occupées par les paires d'électrons dépareillées. Les couplages quadrupolaires de O^{17} dans H_2O^{17}, quand on les obtiendra, devraient révéler le degré d'hybridation des orbitales O dans H_2O et devraient ainsi jeter plus de lumière sur l'important phénomène de la liaison hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. W. King, R. H. Hainer et P. C. Cross. — *Phys. Rev.* (1947), **71**, 433.

(2) R. Mecke. *Z. Physik* (1933), **81**, 313 ; W. Baumann et R. Mecke. *Z. Physik* (1933), **81**, 445 ; R. Freudenberg et R. Mecke. *Z. Physik* (1933), **81**, 465.

(3) E. K. Plyler et W. W. Sleator. — *Phys. Rev.* (1931), **37**, 1493.

(4) H. M. Randall, D. M. Dennison, N. Ginsburg et L. R. Weber. — *Phys. Rev.* (1937), **52**, 160.

(5) B. T. Darling et D. M. Dennison. — *Phys. Rev.* (1940), **57**, 128.

(6) G. Herzberg. — *Infrared and Raman Spectra*, D. Van Nostrand Co, New-York (1945), p. 489.

(7) C. A. Burrus et W. Gordy. — *Phys. Rev.* (sous presse).

(8) S. Golden, T. Wentink, R. Hillger et M. W. P. Strandberg. — *Phys. Rev.* (1948), **73**, 92.

(9) C. I. Beard et D. R. Bianco. — *J. Chem. Phys.* (1952), **20**, 1488.

(10) W. Gordy, W. V. Smith et R. Trambarulo. — *Microwave Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New-York (1953), ch. 7.

DISCUSSION GÉNÉRALE

M. Kastler. — Je voudrais tirer quelques conclusions des séances précédentes et faire quelques remarques pour amorcer la discussion finale.

Nous avons pu nous rendre compte de l'efficacité des différentes méthodes pour déterminer la position et l'orientation des molécules d'eau dans les cristaux.

La méthode de diffraction des rayons X semble rester la méthode de choix pour déterminer des structures et il semble bien qu'elle arrive maintenant dans certains cas à devenir assez fine pour fixer la position des protons.

L'étude du spectre Raman est décevante lorsqu'on veut l'utiliser pour fixer des structures. Par contre, lorsque la structure est connue, elle est intéressante et permet de mettre en évidence les anomalies des tenseurs de polarisation.

L'étude du spectre infrarouge est utile surtout lorsqu'on utilise l'infrarouge polarisé, mais elle nécessite l'emploi de lames cristallines minces, d'obtention difficile.

L'étude de la résonance magnétique nucléaire des protons fournit des données précieuses : elle fournit les distances H-H et l'orientation de la droite H-H des deux atomes d'une molécule d'eau. Elle ne donne pas la distance O-H. Cette dernière distance pourra être obtenue si — comme le fait remarquer le Professeur Pake — on arrive à disposer de suffisamment d'isotopes O^{17} pour l'incorporer aux cristaux et pour étudier la résonance magnétique de son noyau perturbée par les protons et la résonance magnétique des protons perturbés par le moment magnétique des noyaux O^{17}. Dans un même ordre d'idée, on peut songer à utiliser la résonance nucléaire quadrupolaire du deutérium pour déterminer l'orientation des liaisons OD dans le cristal.

Nous avons vu que plusieurs données actuelles suggèrent la formation d'ions oxonium $[OH_3]^+$ dans les cristaux hydratés. Cet ion doit avoir une structure pyramidale analogue à celle de la molécule NH_3. Dès lors, on peut se demander s'il ne peut pas être, lui aussi, le siège d'un mécanisme d'inversion, de fréquence encore inconnue, et ce mécanisme d'inversion peut jouer un rôle dans les phénomènes de polarisation diélectrique et dans les phénomènes de propagation des « défauts de réseau ». On peut d'ailleurs envisager un mécanisme d'inversion de la molécule H_2O elle-même et le passage de l'orientation H/O\H (O en haut) à l'orientation H\O/H (O en bas) peut avoir lieu soit par « inversion » soit par « rotation » de la molécule.

M. Bauer. — Je voudrais faire deux remarques ou plutôt poser deux questions afin de préciser ce que vient de dire M. Kastler.

1) Le triple faisceau de preuves apportées à ce colloque sur le cristal d'acide nitrique monohydraté (structure aux rayons X, infrarouge, résonance magnétique nucléaire) semble nous imposer la conviction de l'existence dans ce cristal de l'ion $(H_3O)^+$.

D'autre part, toutes les recherches antérieures n'ont donné à ce sujet que des résultats négatifs, notamment celles de Guéron, Ochs et Magat sur l'effet Raman des solutions concentrées de HCl dans l'eau (1939).

Nous nous trouvons donc devant deux alternatives : ou bien l'ion $(H_3O)^+$ n'est pas décelable en solution liquide, soit qu'il n'y existe pas, soit plutôt, comme l'ont dit Guéron et Magat, que sa durée de vie soit trop courte pour que ses bandes infrarouges ou Raman soient observables ; il serait en état constant de complexe activé, au sens de la cinétique chimique.

Ou bien la spectroscopie Raman n'aurait pas assez de sensibilité dans ce cas particulier, les variations de la polarisabilité étant, par exemple, trop petites.

J'avoue que, pour le moment, je penche encore vers la première alternative. Mais il serait bon de reprendre le travail de Guéron et Magat par absorption infrarouge en couche très mince, ce qui semble difficile, sous une pression de vingt atmosphères, mais non pas impossible avec les techniques modernes.

2) Quant aux changements de position du proton dans la glace, le second mécanisme envisagé par M. Kastler est tout simplement la rotation gênée de la molécule d'eau.

Comme nous l'avons montré autrefois, un très grand nombre de phénomènes observés dans l'eau liquide et cristallisée : déplacement des bandes infrarouges, chaleur de sublimation, effets de relaxation diélectrique s'expliquent très bien et de façon quantitative — avec une assez bonne approximation — par une théorie purement électro-statique faisant uniquement intervenir ces rotations gênées et librations.

Tout cet ensemble cohérent n'exclut pas les sauts quantiques des protons d'une position d'équilibre à une autre le long des liaisons O-O. Mais je pense encore que leur rôle doit être faible dans la plupart des phénomènes en question. S'il n'en était pas ainsi, il semblerait difficile de comprendre la très faible conductivité électrique de l'eau pure liquide, la conductivité encore beaucoup plus faible de la glace.

Je rappellerai enfin qu'un sujet très étroitement lié à celui qui nous préoccupe ici est celui de la mobilité anormale des ions H^+ et OH^-.

La théorie de Fowler publiée dans le travail de Bernal et Fowler a été précisée de façon remarquable, en 1935, par Wannier qui a montré l'importance simultanée des sauts quantiques et des rotations moléculaires et que ces dernières, en fait, déterminent la constante de temps qui fixe la valeur des mobilités.

M. P. W. Owston (à M. Kastler). — En considérant les mouvements susceptibles d'avoir lieu dans la glace, nous devons noter que les trois processus :

1) la formation des ions $(OH_3)^+$ ou $(OH)^-$;

2) la relaxation diélectrique ;

3) la sublimation, c'est-à-dire la libération pratiquement complète d'une molécule de ses voisines, exigent tous des énergies libres de l'ordre de 10 kcal./mole près de 0° C. Il sera par conséquent difficile de déterminer si c'est le transfert de protons ou la rotation moléculaire qui se font le plus souvent. Après une étude approfondie des divers mécanismes, Bjerrum conclut que le processus de relaxation diélectrique dans la glace ne fait intervenir que des rotations moléculaires, la perturbation se propageant dans la glace grâce à un processus en chaîne et non pas par un processus en groupe ou processus coopératif, et que les ions jouent un rôle négligeable.

En ce qui concerne les calculs d'interaction moléculaire et les courbes d'énergie potentielle de la glace, on admet souvent que les atomes d'oxygène restent à des distances fixes et

égales à 2,75 Å les uns des autres. De petites variations de cette distance, sous l'influence des vibrations thermiques, peuvent avoir de grands effets sur les interactions, et il faut en tenir compte. Ainsi, par exemple, dans les calculs de HUGGINS (*J. Phys. Chem.*, 1936, **40**, 733) sur l'énergie potentielle électrostatique entre des oxygènes distants de 2,75 Å, on obtient une courbe à deux minima. En réduisant la distance à 2,65 Å, donc de 0,1 Å seulement, cela suffit pour obtenir une courbe d'énergie avec un seul minimum. Or, à 0° C, les mouvements thermiques sont suffisants pour produire un tel effet.

M. P. G. Owston (en réponse à M. BAUER). — Il est probable qu'en solution aqueuse l'ion hydroxonium est entouré d'une sorte de sphère d'hydratation : HUGGINS a suggéré la formule $[H_5O_2]^+$ plutôt que $[H_3O]^+$ et il n'y a pas de raison de ne pas ajouter d'autres molécules d'eau. Dans ce cas, on ne s'attend pas à un spectre caractéristique de $[H_3O]^+$. Ces considérations ne s'appliquent pas lorsqu'il y a peu d'eau, par exemple dans ClO_4H, H_2O, cas qui est tout à fait différent.

La mobilité de l'ion hydrogène a été considérée par WANNIER (*Ann. der Phys.* (5), **24**, 1935, 545) qui conclue que le temps nécessaire à un transfert de proton est petit ($< 10^{-12}$ sec.) par rapport au temps de rotation d'une molécule d'eau ($65{,}5.10^{-12}$ sec. à 0° C, $4{,}8.10^{-12}$ sec. à 156° C). La variation de la conductivité de l'eau en fonction de la température et aussi le rapport des conductivités de H_2O et D_2O s'expliquent d'une manière satisfaisante avec ses données.

Son explication, d'après laquelle a conductivité est déterminée par le mécanisme de rotation plutôt que par le transfert de protons, semble donc raisonnable, bien que les valeurs calculées par lui ne s'accordent pas tout à fait avec les valeurs mesurées expérimentalement. Cela explique également la grande diminution de la conductivité lorsque l'eau se solidifie en glace où les rotations moléculaires sont fortement gênées. Ce changement ne peut pas être expliqué par les théories qui admettent que le transfert de proton est le processus lent déterminant la constante de temps intervenant dans la conduction dans l'eau.

M. Sheppard (à M. Bauer). — Je voudrais tâcher d'expliquer pourquoi l'ion $(H_3O)^+$ n'a pas été identifié plus tôt par les études sur les spectres RAMAN et pourquoi nous avons réussi à l'identifier par spectrographie infrarouge. Dans les spectres RAMAN, les intensités associées avec les fréquences de vibration individuelles dépendent du carré du paramètre $\frac{\partial a}{\partial Q}$ où a représente le tenseur de polarisabilité de la molécule et Q la coordonnée normale de la vibration ; dans le spectre infrarouge, l'intensité dépend du carré de $\frac{\partial M}{\partial Q}$, où M représente le vecteur moment dipolaire. Or $(H_3O)^+$ est un ion très polaire et on doit s'attendre, par conséquent, à un fort spectre infrarouge et (comme les liaisons polaires sont souvent peu polarisables) à un spectre RAMAN relativement faible. Une telle situation se présente, par exemple, pour la molécule polaire H_2O. Je pense que c'est là l'un des facteurs qui rend difficile l'identification de $(H_3O)^+$ par spectrographie RAMAN. Un autre facteur est comme notre étude l'a montré, que certaines fréquences de vibration de $(H_3O)^+$, par exemple celle qui correspond à la vibration de valence OH ou la vibration de déformation angulaire HOH doublement dégénérée, ne diffèrent que peu des vibrations correspondantes de la molécule H_2O, ce qu'on pouvait d'ailleurs prévoir. Il est donc probable que quelques-unes des fréquences de $(H_3O)^+$ n'ont pas été reconnue comme telles dans le spectre RAMAN puisqu'elles coïncident avec les fréquences de H_2O.

Le deuxième point que je voudrais relever est que M. BETHELL et moi, nous venons d'étudier par spectrographie infrarouge des systèmes comme $ClO_4H . H_2O$, où nous avons reconnu à l'état liquide les bandes de $(ClO_4)^-$ et $(H_3O)^+$. Dans ce cas, le spectre de $(H_3O)^+$ est essentiellement le même à l'état liquide et à l'état solide cristallin. La contribution de la méthode infrarouge est sans doute essentielle pour l'état liquide parce que la méthode de la résonance magnétique nucléaire ne semble applicable qu'à l'état cristallin. Cependant, la méthode infrarouge n'est applicable que lorsque la concentration en ions $(H_3O)^+$ est grande. Dans d'autres cas, les mesures de conductibilité, suggérées par le Professeur MECKE, donneront des informations plus détaillées.

M. Hasted. — L'interaction entre l'ion H^+ et les molécules H_2O dans les solutions aqueuses doit se situer quelque part entre les deux extrêmes :

1) orientation purement électrostatique des dipôles OH_2 en position radiale autour de l'ion H^+, comme dans les « liaisons irrotationnelles » des molécules d'eau autour d'ions positifs plus grands

2) interaction orbitale créant un ion $[OH_3]^+$ de type plan, pyramidal ou tétraédrique.

A partir de mesures diélectriques dans le domaine des ondes ultrahertziennes sur HCl, nous avons calculé que les molécules H_2O dont la rotation est bloquée au voisinage d'un ion H^+ sont au nombre de 8, c'est-à-dire deux fois plus qu'au voisinage d'un ion Na^+. Ceci montre que l'interaction électrostatique est intense et s'étend bien au-dela de la première couche de molécules d'eau.

Par contre, l'ion H^+ n'a pratiquement aucun effet sur le temps de relaxation dans l'eau ce qui indique que la perturbation des angles de valence dans son voisinage est probablement faible.

Mlle Falinski. — L'intervention de M. BAUER sur la constitution des acides en milieu aqueux fortement concentré et la considération de l'ion hydroxonium H^3O^+ dans certains acides solides hydratés, m'incitent à rappeler un fait expérimental en liaison avec la mobilité des ions en solution ; à savoir la variation du coefficient de diffusion de certains acides en fonction de la concentration. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, l'étude de la diffusion de deux solutions de concentration voisine montre, aux erreurs d'expériences près, une augmentation quasi-linéaire du coefficient de diffusion avec l'augmentation de la concentration acide. Le coefficient de diffusion passe d'une valeur de 2,2 cm²/jour pour une solution 0,01 *n* à une valeur de l'ordre de 4,2 cm²/jour pour une solution chlorhydrique voisine de la concentration 5 *n* (voir M. FALINSKI, *C. R.*, tome 218, pages 754-755, 1944).

Cette variation importante révèle une plus grande mobilité des ions en milieu concentré.

On peut suggérer que ce fait est en relation avec la diminution du poids particulaire des ions plus ou moins hydratés en solution ou bien avec l'augmentation de leur libre parcours moyen par le changement de l'état physico-chimique du milieu de dispersion.

M. Bethell. — Il y a plusieurs raisons en faveur de la structure $(HO_3)^+$ $(ClO_4)^-$ pour le monohydrate de l'acide perchlorique

1° la bande d'absorption à 1.120 cm⁻¹ dans le spectre infrarouge de $ClO_4H . H_2O$ correspond à la seule fréquence de $(ClO_4)^-$ dans cette région qui soit active en infrarouge ;

2° Il n'y a pas trace dans le spectre du spectre complexe de ClO_4H non dissocié tel qu'on l'observe en étudiant l'acide pur non hydraté;

3° nous basant sur notre travail concernant l'acide nitrique monohydraté, nous nous attendons pour l'ion $(H_3O)^+$ aux fréquences 1.150 cm⁻¹ (large), 1.650 et 3.000 cm⁻¹ (très large). Toutes les bandes observées dans le spectre de $ClO_4H . H_2O$

sont conformes à ces prévisions. Nous admettons que la bande large à 1.120 cm^{-1} est une superposition des bandes d'absorption de $(ClO_4)^-$ et de $(H_3O)^+$.

M. Bernal. — Après avoir écouté les exposés des divers aspects de notre sujet pendant les autres séances, je m'étais fait une image assez exacte du rôle de l'eau dans les solides. Maintenant, au cours de cette séance même, toutes les bases de cette image ont été ébranlées. On peut douter de la nature des liaisons internes de la molécule d'eau, de celle de la liaison hydrogène ou hydroxylique. L'ion oxonium, qui semblait si bien établi, a l'air bien incertain. On se demande si vraiment les belles méthodes dont nous avons tant entendu parler : les rayons X, l'infrarouge, la spectrographie Raman, les résonances magnétiques nucléaires peuvent vraiment donner des résultats précis et sans ambiguïté sur les positions et l'état interne des molécules d'eau. On pourrait bien sentir dans les mots de l'Ecriture Sainte que « nos noms seront écrits dans l'eau ».

Mais ce scepticisme, bien que décevant, nous apporte néanmoins de grands avantages. Après tout, nous sommes ici ensemble non seulement pour rechercher des solutions, mais pour rechercher des problèmes. Quand dans quelques heures nous nous séparerons, nous garderons les questions qui ont été soulevées dans ces discussions et chacun de nous, dans nos laboratoires, en fera la base de nouveaux travaux et, espérons-le, de nouvelles découvertes. Nous sommes tous bien reconnaissants aux organisateurs de ce colloque de nous avoir rassemblés et d'avoir fait confronter les aspects divers de ce sujet si simple en apparence, si complexe et difficile en réalité. Espérons que nous tirerons de ces rencontres avec d'anciens et de nouveaux amis non seulement des idées neuves, mais une façon plus systématique d'aborder nos problèmes. Ensemble, nous pouvons réaliser cet institut idéal où chaque substance est soumise à l'épreuve de tous moyens d'analyse physique. Il y a de tels instituts, ils se trouvent naturellement en Amérique, mais ils fonctionnent si bien que le grand nombre de données sur les spectres de rayons X, l'infrarouge, le Raman, etc. s'empilent bien plus vite qu'on ne parvient à comprendre leur signification. Ce qui nous manque, ce n'est pas cela ; mais étant donné la lenteur et la difficulté de l'examen des cristaux par chaque méthode, il devient essentiel de ne pas gaspiller nos efforts sur des substances diverses, mais de les concentrer sur un petit nombre de substances typiques, chacune choisie parce qu'elle sert à dévoiler un aspect critique du phénomène général de la fonction de l'eau dans les solides. Tel par exemple est la glace elle-même, les hydrates des acides, les monohydrates et comme M. Mecke l'a si justement observé, les alcools. Pour faire cela, nous n'avons pas besoin d'une organisation élaborée ou coûteuse. Il suffirait, après cette prise de contact essentielle, que chacun de nous s'efforce d'examiner avec les méthodes mises au point dans son laboratoire les substances étudiées par les autres chercheurs, par des méthodes différentes. Pour ma part, je voudrais bien faire des analyses aux rayons X de cristaux qu'on m'enverrait et envoyer ceux que j'étudie aux autres spécialistes, pour qu'ils les examinent par leurs méthodes.

Pour maintenir la continuité de direction, il est seulement désirable que nous restions en communication les uns avec les autres et que, de temps en temps, nous renouvelions ces discussions générales. Je tiens à signaler qu'à Paris, l'été prochain, aura lieu, à l'occasion du IIIe Congrès International de Cristallographie, un colloque spécial sur les « méthodes de localisation et le rôle chimique et physique des atomes d'hydrogène », un sujet qui, quoique pas précisément celui qui nous réunit ici, s'en rapproche de très près.

Après ces généralités, je voudrais revenir, pour un instant, sur quelques remarques particulières sur des points essentiels : celle de la constitution interne de la molécule d'eau et celle de la liaison hydrogène. J'ai été très frappé par les remarques de M. Gordy sur le rôle important des électrons supplémentaires (lone pair) dans la molécule et de l'idée qu'il évoque : la liaison hydrogène dépend peut-être plus du rôle accepteur de ces états hybriés *s-p* que de l'action du proton lui-même. Je voudrais signaler que les analyses de structure cristalline pourraient donner assez de supports pour une telle façon de voir. En effet, dans la plupart des cas, la molécule d'eau s'arrange de façon à garder un aspect tétraédrique. Les protons ne s'arrangent pas dans le plan de la liaison de l'oxygène avec un ion positif, mais dans un plan plus ou moins incliné par rapport à celui-ci. Plusieurs exemples, dont j'ai déjà parlé, notamment ClO_3Li $3\ H_2O$ montrent la molécule d'eau se partageant entre deux ions de lithium, avec une coordination tétraédrique. C'est seulement dans le cas des liaisons fortes avec des ions à haute chargé et grand pouvoir polarisant qu'on trouve un arrangement de triangle plan. Je me demande s'il ne peut exister deux états électroniques distincts de la molécule d'eau : tétraédrique et triangulaire avec entre eux une différence de niveau d'énergie assez petite, mais qui devrait se déceler par l'examen à l'infrarouge ou par le spectre Raman. Le développement des branches hybrides de la molécule du côté de l'ion positif amènerait le retrait des électrons des branches de l'autre côté de la molécule, laissant les protons plus à nu pour ainsi dire.

Sur la question de l'existence de l'ion oxonium et la difficulté de la faire entrer dans la maille cristalline de la glace, je voudrais seulement attirer l'attention sur les dislocations qui sont maintenant acceptées comme phénomène essentiel. C'est là qu'on s'attendrait à trouver des ions de coordination anormales comme OH^- et OH_3^+. Peut-être là aussi, se trouvera l'origine des phénomènes anormaux de la diffusion des rayons X dans la glace qui a été étudié par M. Owston.

En terminant, je veux seulement insister sur la nécessité de bien fonder l'étude de l'eau dans les solides sur des connaissances approfondies de la structure quantique de la molécule d'eau elle-même et sur des mesures précises des positions atomiques. Sans cela, les mesures physiques et optiques risquent, malgré tout leur intérêt, de rester sans explication. Je suis tout à fait d'accord avec M. Girard sur l'importance technique et surtout biologique de l'eau dans les corps colloïdaux, mais pour comprendre ce rôle à fond, il faut d'abord bien connaître l'eau elle-même.

Nous sentons tous que ce colloque, qui est dû à l'initiative de nos collègues français, nous a fait faire un grand pas en avant dans cette connaissance, et nous espérons que la collaboration fructueuse qui s'est révélée ici nous fera faire d'autres progrès plus importants dans le proche avenir.

RÉUNION DE 1954
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1954 à une discussion sur le sujet suivant :

STRUCTURE ET TEXTURE DES CATALYSEURS

Elle aura lieu à Paris du 8 au 12 juin 1954.

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé avant le 15 janvier 1954 et les textes des mémoires remis avant le 15 mars 1954, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, G. EMSCHWILER, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5[e]).

VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
IX.	Relations entre phénomènes solaires et géophysiques	1.800 frs
X.	Réactions dans l'état solide	1.100 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs

Les colloques I-IV-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII-XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (V^{e}) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 2797 - 11-53.
Dépôt légal 4e trimestre 1953. — N° 5438.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V[e]

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique.

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....